



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

ODSTRAŇOVÁNÍ MIKROPLASTŮ Z VODY

MICROPLASTICS REMOVING FROM WATER

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martin Ěrmis

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Jaroslav Štigler, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Ústav: Energetický ústav
Student: **Bc. Martin Ermis**
Studijní program: Strojní inženýrství
Studijní obor: Fluidní inženýrství
Vedoucí práce: **doc. Ing. Jaroslav Štigler, Ph.D.**
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Odstraňování mikroplastů z vody

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

V současné době je téma mikroplastů velice aktuálním problémem. Mikroplasty se nedostávají pouze do řek a moří. Objevují se již i v pitné vodě. V současné době se hledají přístupy a způsoby, jak efektivně odstranit mikroplasty z pitné vody. Diplomová práce je zaměřena na vliv mikroplastů na životní prostředí a na zdraví člověka a také na hledání způsobu, jak mikroplasty z vody odstranit.

Cíle diplomové práce:

- rešerše na téma MP, zdraví a životní prostředí,
- vlastnosti plastů a MP, skladba MP v pitné, odpadní a povrchové vodě,
- rešerše na možné přístupy úpravy vody proti MP,
- měření kontaktního úhlu plastů
- návrh flotačního procesu na konkrétní vlastnosti plastů
- ověření návrhu experimentem

Seznam doporučené literatury:

Mikroplasty ve vodách - jejich analýza a toxicita pro vodní organismy. Vodní hospodářství. 2020, 70(9), 1-4. ISSN 1211-0760.

EDZWALD, James K a Johannes HAARHOFF. Dissolved air flotation for water clarification. Denver: New York: American Water Works Association ; McGraw-Hill, 2012, 1 sv. ISBN 978-0-07-174562-8.

WANG, Lawrence K. Flotation technology. New York: Humana, 2010, xxi, 680 s. : il. ; 27 cm. ISBN 978-1-58829-494-4.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato práce se zabývá výskytem mikroplastů ve vodách, důvody k jejich potenciální eliminaci a možnostmi, jak jí dosáhnout. Konkrétněji se zaměřuje na flotaci jako proces k odstraňování mikroplastů z vod. Flotace je dále popsána z teoretického hlediska a je k ní vypracován matematický model. V práci je změřena smáčivost vybraných polymerů. V experimentální části je popsán zrealizovaný pokus použitý k určení efektivity flotace jako procesu čistícího vodu od mikroplastů. Tato efektivita je dále srovnána s měřením smáčivosti.

Summary

This thesis deals with the occurrence of microplastics in water, the reasons for their potential elimination, and the possibilities leading to that. More specifically, it focuses on flotation as a process for removing microplastics from water. Flotation is further described from a theoretical point of view and its mathematical model is developed. The wettability of selected polymers is measured. The experiment performed to determine the efficiency of flotation as a process of treating water from microplastics is described. This efficiency is further compared to measured wettability.

Klíčová slova

mikroplasty, MP, flotace, flotace rozpuštěným vzduchem, smáčivost plastů, účinnost přichycení částice k bublině

Keywords

microplastics, MPs, flotation, DAF, wettability of plastics, particle-bubble attachment efficiency

Bibliografická citace

ERMIS, M. *Odstraňování mikroplastů z vody*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. 71 s. Vedoucí doc. Ing. Jaroslav Štigler, Ph.D.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně na základě svých znalostí, odborných konzultací, literatury uvedené v seznamu a pod vedením doc. Ing. Jaroslava Štiglera, Ph.D.

Bc. Martin Ermis

Poděkování

Mé poděkování patří:

- doc. RNDr. Martinu Pivokonskému, Ph.D. z Ústavu pro hydrodynamiku AVČR za pomoc s výběrem tématu práce,
- doc. Ing. Simoně Fialové, Ph.D. za konzultace ohledně smáčivosti,
- Ing. Přemyslu Menčíkovi, Ph.D. a Mgr. Radku Přikrylovi, Ph.D. z Ústavu chemie materiálů FCH VUT za rady ohledně polymerů a zprostředkování materiálů a laboratorního vybavení k měření smáčivosti,
- Mgr. Tomášovi Jakubcovi, Ph.D., Ing. Miroslavu Skoumalovi, Ph.D. a Bc. Zuzaně Kadlecové z Orlen Polymer Institutu Brno za dary ve formě přeseťých polymerních prášků a za konzultace ohledně nich,
- Bc. Ing. Jakubu Illíkovi za zapůjčení aparatury k PIV a mnohé konzultace ohledně technických potíží,
- p. Bronislavu Kusému, p. Karlu Večeřovi a Ing. Martinu Hudcovi z hydraulické laboratoře Odboru fluidního inženýrství Viktora Kaplana za konstrukci experimentálního zařízení a výpomoc při provádění měření,
- doc. Ing. Jaroslavu Štiglerovi, Ph.D. za příkladné vedení práce, nesčetné konzultace a kvalitní připomínkování
- a hlavně mé rodině, přátelům a přítelkyni Bc. Natálii Marii Nepožitzkové za pevnou a konstantní podporu v těžkých chvílích při psaní práce.

Bc. Martin Ermis

Obsah

Úvod	1
1 Mikroplasty	2
1.1 Výskyt	2
1.2 Složení	4
1.3 Vlastnosti	6
1.4 Potenciální hrozby MP	7
1.5 Možnosti odstranění MP z vody	8
2 Flotace	13
2.1 Princip funkce	13
2.2 Druhy flotace	14
2.3 Faktory ovlivňující proces	17
3 Smáčivost vybraných plastů	18
3.1 Příprava vzorků	18
3.2 Měření smáčivosti	19
4 Matematický model flotace	22
5 Účinnost přichycení částice k bublině	29
5.1 Nastavení experimentu	29
5.2 Polymerní prášek	30
5.3 Velikost bubliny	32
5.4 Objemová koncentrace bublin	35
5.5 Počet částic	39
6 Výsledky	44
Závěr	48

Úvod

Plasty se staly nenahraditelnou součástí života moderního člověka. Hrají nezastupitelnou roli v mnoha odvětvích pro svou cenovou dostupnost, jednoduchou výrobu, nízkou hmotnost a v neposlední řadě trvanlivost. Ta zapříčinila, že se příroda nedokáže dostatečně rychle vypořádat s náloží plastů, jež ji lidstvo předkládá. Studie [10] tvrdí, že do roku 2015 bylo vyrobeno více než 8300 mil. tun plastů, z nichž téměř 80 % bylo vyskládkováno či necháno napospas životnímu prostředí. Dle stejné studie bude do r. 2050 cca 12 000 mil. tun plastového odpadu naskládáno nebo uvolněno do životního prostředí.

Mikroplasty (MP), neboli plasty s velikostí pod 5 mm, se objevují všude kolem nás - ve vzduchu, v zemi, v potravinách, ve vodě. Nacházíme je v tělech živočichů i lidí. [25] Byly dokonce nalezeny i v lidské placentě, čímž potvrzují svou skutečnou všudypřítomnost. [27] Důkazem rozsáhlosti tohoto problému může být tzv. Velká tichomořská odpadková skvrna (*Great Pacific Garbage Patch*, *GPGP*). Jde o oblast v Pacifickém oceánu o rozloze zhruba dvaceti Českých republik, která se skládá z plovoucího odpadu naneseného zde mořskými proudy. Až 94 % všech částecek v této oblasti se skládá z mikroplastů. Množství odpadu se zde exponenciálně zvyšuje; zatímco v 70. letech minulého století to bylo 0,4 kg/km², v r. 2015 už to bylo třikrát více. [15] Lze tedy předpokládat, že se zvětšující se produkcí plastů a s degradací stávajících plastových výrobků se bude zvyšovat i množství mikroplastů v životním prostředí.

Dle Světové zdravotnické organizace mikroplasty **nepředstavují** v současném množství pro lidské zdraví vysoké riziko. Zároveň ale WHO důrazně upozorňuje na prozatímní nedostatečnost a nesourodost výzkumu v této oblasti. [37] Pokud dojde k zjištění, že by MP mohly být škodlivé, ať už pro člověka či pro přírodu, bude důležitý boj s časem. Pro tyto případy je vhodné mít v záloze funkční technologie na odstraňování MP.

Cílem této práce je ukázat možnosti čištění vod od mikroplastů a tím zvýšit připravenost odborné i laické veřejnosti na případ, že vznikne potřeba (legislativní, technologická, veřejná či jiná) se mikroplastů z vod zbavovat.

1 Mikroplasty

Široce uznávaná definice mikroplastů je, že to jsou umělé polymery o maximální velikosti 5 mm. Řadí se mezi ně i tzv. nanoplasty, které mají největší rozměr roven maximálně 1 μm . Další klasifikace polymerů dle rozměru je uvedena v Tab. 1. Mezi MP lze nalézt vlákna nebo částice buď nepravidelných tvarů či kulové. [37] [31]

Tab. 1: Velikostní rozdělení plastů, [6]

Název	Velikost [mm]
Megaplasty	>1000
Makroplasty	25-1000
Mezoplasty	5-25
Mikroplasty	0,001-5
Nanoplasty	<0,001

Dle vzniku rozeznáváme dva druhy mikroplastů [37]:

- a) **Primární**, které se do prostředí dostávají už ve své nezměněné podobě. Vyrábí se v malých rozměrech. Takové mikroplasty se přidávají kupř. do kosmetických přípravků nebo se používají jako abraziva.
- b) **Sekundární**, které vznikají rozpadem větších celků. K rozpadu dochází mechanickou cestou, působením UV záření, teplotním působením, chemickou oxidací, bakteriálně apod. Nejčastěji se jedná o mikrovlákná uvolněná z textilu při praní, zbytky odpadků ze skládek, vlákna z rybářských sítí nebo částičky uvolněných používáním plastových výrobků (mikrooděrky pneumatik, fragmenty PET lahví aj.).

1.1 Výskyt

Tab. 2 ukazuje počet MP na jeden litr v jednotlivých prostředích. Důraz byl dán na vytyčení **maximálních** zjištěných množství, nikoliv průměrných či mediánů. Důvodem je nejednotnost výzkumu, kdy různé práce dosáhly různého výsledku různými vzorkovacími, diagnostickými a statistickými metodami. Počet nalezených MP závisí na lokalitě, přítocích do vodního zdroje, typu zdroje, ale i na metodologii (minimální detekovaná velikost se liší mezi studiemi od horní hranice nanoplastů - 1 μm - až po 500krát vyšší hodnotu, tj. 0,5 mm). To zapříčiňuje velké rozdíly mezi měřeními, zvláště když naprostá většina detekovaných MP jsou plasty o velikosti do 10 μm . [20] Dobrým příkladem důležitosti volby velikosti sítě detekce je kupř. studie

z pařížské univerzity. [8] Z řeky Seiny byly odebrány vzorky s velikostí sítě 80 μm a 330 μm . Zatímco při jemnější síti naměřili výzkumníci koncentrace až 108 ks/ m^3 , při použití sítě hrubší už to bylo jen 0,48 ks/ m^3 . Zároveň je zde problematika odlišných zdrojů vzorků. Ke statistickému zobecnění mezi jednotlivými studiemi je nedostatek naměřených údajů a nedostatečné prozkoumání vlivu místa odběru na výsledek. Průměrná koncentrace MP ve vodách je tudíž údaj zkreslující. Z těchto důvodů byla vzata data maximálních zjištěných množství k vytvoření prvního odhadu znečištění jednotlivých vod.

Největší počet částecek MP bylo přirozeně nalezeno v odpadní vodě, kam se dostávají především z pracích cyklů oblečení, ale i dešťovou vodou, která spláchne částice ze vzduchu a ze zemského povrchu. V závislosti na procesech čištění dokáže ČOV redukovat počet MP na odtoku o 10 - 99 %. [31]

Nejvíce znečištěný surový zdroj vody byla v článku [20] řeka. V této metastudii byla srovnávána celá řada surových vod užívaných jako zdroj pitné vody. Zobecnit se dá jen to, že dokonce i v podzemních vodách, kde není přístup vnějších vlivů, byly nalezeny mikroplasty. V povrchových vodách nalézáme MP v koncentracích od jednotek až po tisíce kusů na litr vody. Při běžných čistících procesech dochází ke snížení počtu plastových kontaminantů ve vodě až o 85 %. Z toho vychází, že v pitné vodě se mikro- a nanoplasty objevují v poměrně nízkých koncentracích. Balená voda je na tom znatelně hůře, a to především kvůli mikroplastům uvolněným ze samotných balení, ale i během plnění a mytí znovu použitelných lahví. [21]

Naopak poměrně slabě znečištěná se zdá mořská voda společně s ledovci. Jde ale o zkreslení způsobené měřením jen na hladině. To vylučuje změření mikroplastů vznášejících se v nižších vrstvách vody a na mořském dně. V konečném důsledku i ty nejvyšší změřené hodnoty plastového znečištění jsou ve srovnání s kontinentální povrchovou vodou či dokonce odpadní vodou poměrně nízké. To ale není signál k tomu myslet si, že moře a oceány jsou daleky znečištění mikroplasty. Naopak, vzhledem k tomu, že povrchové vody ústí do oceánů a že se plasty do nich dostávají dalšími cestami navíc (např. odpad vyvážený do moří, odpadky ze zaoceánských výletních lodí, během bouří potopené kontejnery, zbytky rybářského náčiní aj.), kumuluje se plastový odpad v oceánských biotopech. Umělé polymery už byly dokonce nalezeny i na dně Mariánského příkopu. [22] Nutno podotknout, že v mořském prostředí dochází k pomalejší degradaci plastů, především z důvodu nižší teploty, chybějící mechanické abrazi, absenci světla v nižších vrstvách vody a nižší koncentraci kyslíku. Kvůli tomu se dá předpokládat větší kumulace plastů v oceánech do budoucna. [4]

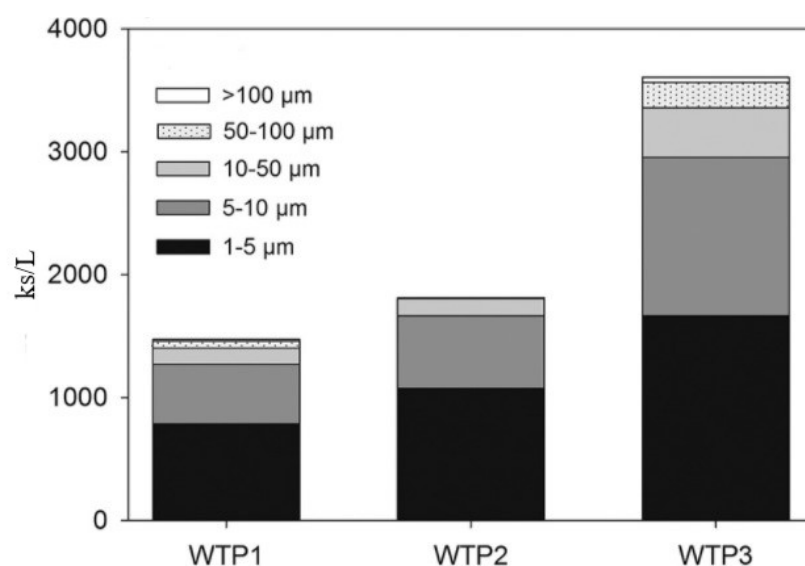
Tab. 2: Výskyt MP v různých prostředích

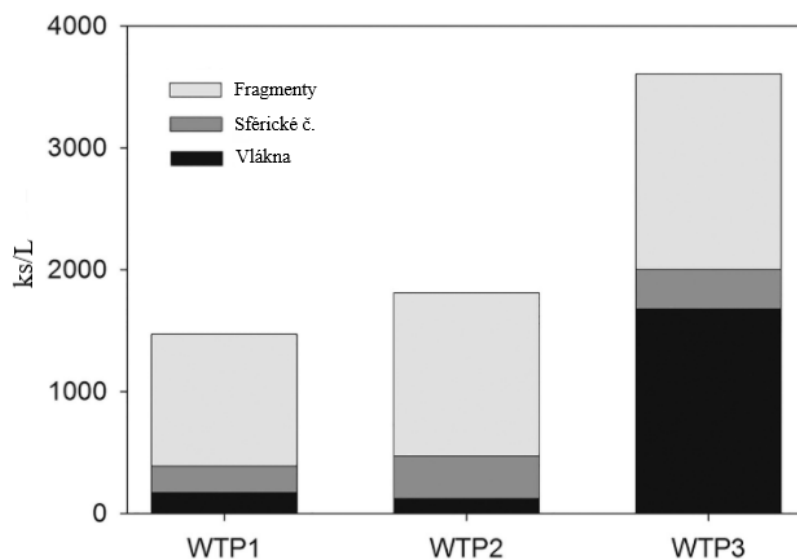
	Max. nalezené množství [ks/L]	Ref.
Odpadní voda	10 044	[31]
Povrchová voda	4464	[20]
Podzemní voda	<1	[20]
Pitná voda	628	[20]
Balená voda	4895	[20]
Mořská voda	0,00616*	[14]
Ledovce	0,234	[1]
Vzduch vnitřních prostor	0,02	[3]
Vzduch vnějších prostor	0,0015	[3]

* Množství na litr bylo dodatečně vypočítáno z původní hodnoty $1,232 \cdot 10^7$ ks/km⁻² pro vzorkovací hloubku 0,5 m.

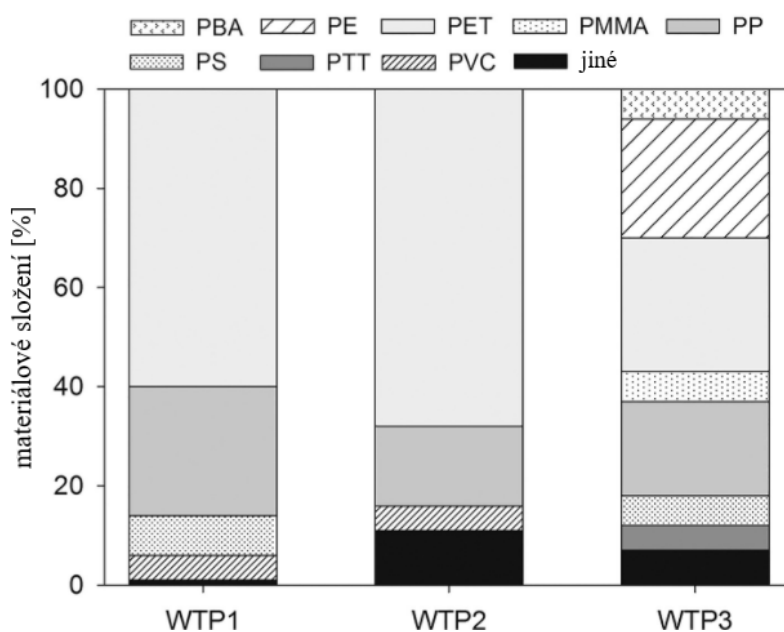
1.2 Složení

Složení plastů se u jednotlivých druhů vod liší. Závisí ale také na konkrétních lokalitách. Studie [26] porovnávala 3 různé české úpravy vod a poskytla poměrně detailní náhled na složení mikroplastů v těchto surových vodách. Úprava „WTP1“ bere vodu z velké vodní nádrže, úprava „WTP2“ má za zdroj malou vodní nádrž, úprava „WTP3“ používá vodu z řeky. Na Obr. 1, 2 a 3 lze spatřit velikostní, tvarové a materiálové rozložení MP ve zdrojích těchto ÚV.

**Obr. 1:** Velikostní spektrum MP, zdroje pitné vody (upraveno) [26]



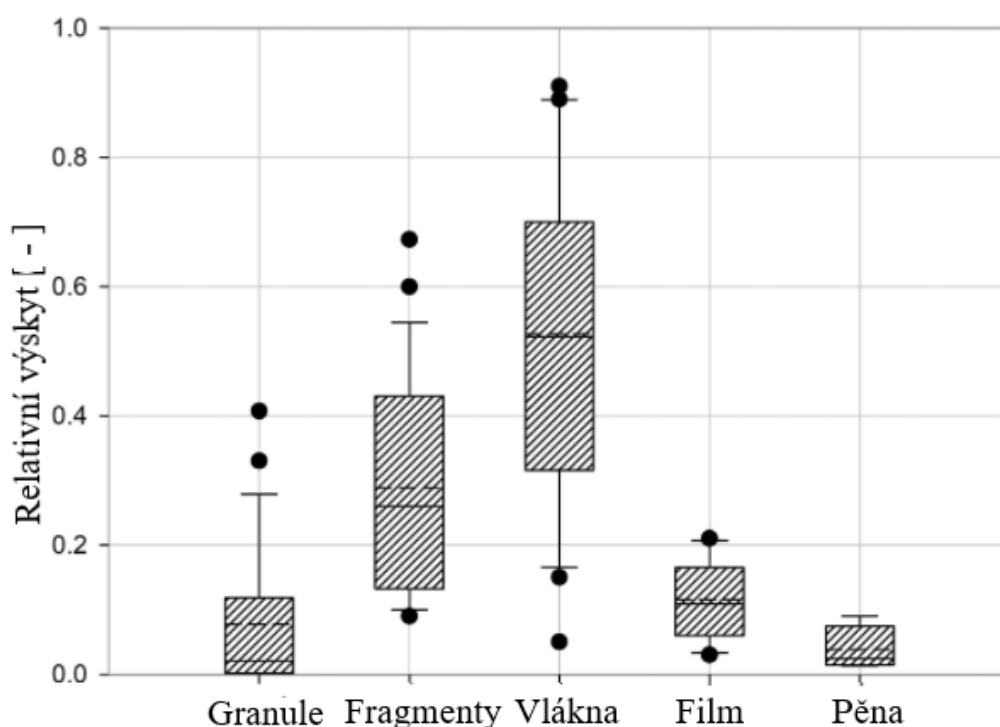
Obr. 2: Tvarové spektrum MP, zdroje pitné vody (upraveno) [26]



Obr. 3: Materiálové spektrum MP, zdroje pitné vody; PBA - polybutyl akrylát, PE - polyethylen, PET - polyethylentereftalát, PMMA - polymethylmethakrylát, PP - polypropylen, PS - polystyren, PTT - polytrimethylentereftalát, PVC - polyvinylchlorid (upraveno) [26]

Na těchto obrázcích lze spatřit velké rozdíly mezi jednotlivými zdroji surové vody. Nicméně je zde snadno rozpoznatelný fakt popsany již v Kap. 1.1, a sice že většina mikroplastů je menších než 10 μm . Lze předpokládat, že co do počtu bude nanoplastů ještě více.

Podíváme-li se ale kupř. na tvarové rozložení u odpadní vody, situace je jiná (Obr. 4). Naprosto převažují vlákna následovaná fragmenty (oproti hlavně fragmentům u surové vody). Proto je důležité přizpůsobit čistící proces konkrétním parametrům čistěné vody.



Obr. 4: Tvarové spektrum MP, odpadní vody (upraveno) [31]

1.3 Vlastnosti

Všeobecně se tvrdí, že plasty jsou hydrofobní, ale neexistuje souhrnný přehled jednotlivých druhů polymerů a jejich hodnot smáčivosti. Proto jsou v této práci změřeny hodnoty kontaktního úhlu vybraných polymerů s vodou v Kap. 3.

Mikroplasty mají za neutrálních podmínek většinou záporný náboj, s bodem nulového náboje kolem pH 6 (nejméně polystyren za pH 2,7, nejvíce polypropylen za pH 6,76). [20] Zeta potenciál ¹ polymerů může být při pH

¹=elektrický náboj na povrchu částice nacházející se v kapalině [2]

vody až -50 mV (PE). [38]

Hustotou se plasty blíží vodě. Nejméně váží PP s hustotou 830 kg/m³, nejvíce má PES (polyester), který dosahuje hustoty až 2300 kg/m³. [31]

Všechny vlastnosti závisí nejen na konkrétní skupině plastů, ale i na jednotlivých aditivech použitých k výrobě. Není vhodné ani zapomínat na to, že mnoho MP se vyskytuje ve formě kompozitů. Další látky, které se v takovém kompozitu vyskytují, výrazně ovlivňují všechny zmíněné vlastnosti a komplikují tak přesné zacílení čistícího procesu.

1.4 Potenciální hrozby MP

MP jsou obecně netoxické. Vzhledem k jejich nerozpustnosti ve vodě obecně **nedochází** k absorpci biologickými tkáněmi. Jejich potenciální hrozba pro vodní ekosystémy a člověka spočívá ve třech podobách. První je možnost **mechanického poškození** tkání. Ostré úlomky mohou pořezat či bodat do tkání zažívacího traktu, dýchacího ústrojí, povrchu těla apod. To ve většině případů nebývá pro organismy smrtelné. Fatální naopak může být blokáce trávicího traktu plastem, který nedokáže být stráven. V žaludku živočicha pak nezůstává místo na jeho skutečnou potravu a takový pak de facto umírá hladem. Další možnost, jak plasty mohou mechanicky ovlivňovat vodní ekosystémy, je zamotání živočicha do odpadu a jeho kompletní imobilizace. Obětí plastu se mohou stát ptáci, ryby, korýši, ale i velryby. Tyto problémy ale nebývají případem mikro- a nanoplastů, ale spíše velkých plastových celků, mezo- a makroplastů. [5] [23] Mikroplasty nemají ve většině případů problém projít celým trávicím traktem a být vyloučeny spolu s fekáliemi.[37] To se ale týká jen velkých živočichů, u kterých byla tato spojitost zkoumána. Lze předpokládat, že u menších živočichů, které ve vodách pobývají, může tento problém nastat. Jde si jednoduše představit situaci, kdy by nadměrné množství mikroplastů mohlo způsobit hromadný úhyn mikroorganismů způsobený přeplněním trávicích organel a nemožností MP vyloučit. Takový jev by mohl hrozit až kolapsem celého ekosystému z důvodu vymření základu trofické pyramidy².

Druhou možností škodlivostí mikroplastů je **chemická toxicita**. Ačkoliv mikroplasty neabsorbují do tkání a většinou odejdou z trávicího traktu společně s fekáliemi, u nanoplastů je zvýšené riziko absorpce. Jak bylo řečeno výše, plasty samotné nebývají pro člověka toxické, díky své hydrofobii však na sebe vážou ostatní hydrofobní látky. Hlavním rizikem jsou zde tzv. perzistentní organické látky - POP (polychromované bifenylly - PCB, polyaromatické uhlovodíky - PAH, organochlorinové pesticidy aj.). Nutno dodat,

²=potravního řetězce

že výše zmíněné látky se rády absorbují i na jiné hydrofobní povrchy, třeba do sedimentů, na řasy atd. Na MP pak zbude jen malá část POP. Předpokládá se, že mikroplasty jsou tedy zanedbatelnými nositeli POP. [37] Další látky, které se na plasty z okolního prostředí absorbují, jsou těžké kovy (Mn, Co, Ni, Zn, Cd), které jsou pro mnohé organismy v určitých dávkách toxické. [28] U mikroplastů se také projevuje toxicita použitých reziduálních monomerů (např. vinylchlorid), které zůstanou v plastu při nedokonalé výrobě či se z něj dostanou při jeho degradaci; a aditiv (ftalátů, polybromovaných difenyletherů - PBDE, kadmiových a olovnatých barviv, bisfenolu A apod.). [37]

Třetí způsob, jakým mohou být mikroplasty škodlivé, je jejich vlastnost být **nosiči biofilmů**. Ta je mj. způsobena již zmíněnou hydrofobií. MP mohou přenášet biologické kultury třeba z ČOV do recipientu. Biopatogeny lépe ulpívají na MP než na ostatních nerozpuštěných a koloidních částicích ve vodě, ačkoliv tento trend není nijak signifikantní. Růst biofilmu na mikroplastu zvětšuje šanci na vyvinutí antibakteriální rezistence u těchto kolonií oproti koloniím přežívajících na jiných přírodních agregátech. Studie naznačují, že riziko spojené s růstem biofilmů na MP nespočívá v samotném kontaktu MP s jiným organismem (vzhledem k poměrně malé ploše MP oproti obrostlým plochám distribučních systémů kupř. pitné vody), jako spíš v lepším transportu bakteriálních kolonií mezi habitaty. [37] Dalším problémem obrůstání částic biofilmem je jejich snadná zaměnitelnost za potravu, kterou se živí např. mikroorganismy. To může ústít v problémy popsané u mechanických hrozeb MP, tedy přeplnění trávicích organel.

1.5 Možnosti odstranění MP z vody

Jako efektivní možnosti čištění MP z vody se ukazuje několik již zavedených procesů. Většinou to jsou systémy využívající separaci jiných částic. V současnosti používané systémy na ÚV a ČOV dokáží odstranit až 99 % mikroplastů detekovaných na vstupu. Tyto pak putují do kalů, kde se s nimi nakládá v závislosti na daném kalovém hospodářství. Současným problémem je, že nejsou dostatečně prozkoumány konkrétní možnosti jednotlivých čistících procesů v nakládání s MP. [20]

1.5.1 Koagulace a flokulace

Koagulace je metoda založená na neutralizaci elektrického náboje částic koagulantem. Stejný elektrický náboj jednotlivých částic je navzájem odpuzuje. Koagulant tuto odpuzující sílu redukuje, takže při dostatečné vzdálenosti částic začnou převažovat van der Waalsovy síly. Tyto částice se pak

shlukují do vloček (flokulace) a ty pak vlivem většího rozměru lépe sedimentují či jsou lépe připraveny na filtraci. Primárně jde tedy o přípravnou metodu před separační stupeň. Koagulace a flokulace jsou spolu s nějakým separačním stupněm velmi často používaný prvek v ÚV a ČOV. Dobře pomáhají s odstraňováním organického materiálu, mikrobiologického znečištění, huminových látek, jílu, aj. Koagulace zvyšuje tvorbu kalu. Nevyžaduje velké pořizovací náklady, zato provozní náklady jsou vysoké kvůli nákupu koagulantu a většího objemu kalu. [35]

Jak už bylo řečeno v Kap. 1.3, mikroplasty mají v neutrálním prostředí záporný náboj. Jsou proto pro koagulaci vhodné. Flokulace navíc poměrně dobře vločkuje vlákna, což je problém u jiných metod. [36] Problém ale nastává při aplikaci koagulantu. Dle [20] je při dávkách koagulantů, které se běžně používají při úpravě vody, procento odstranění PE poměrně malé. Efektivita odstranění se **snižuje** s velikostí částice. Navíc huminové kyseliny, běžně v surové a odpadní vodě přítomné, zvyšují odpuzující sílu mezi částicemi a tak dále znemožňují efektivní koagulaci. [16] Pro zlepšení se někdy do vody přidávají další polymery (např. PAM - polyakrylamid), které tvoří můstky mezi jednotlivými částicemi. Může se tedy stát, že vytékající voda má dokonce vyšší množství MP než vtékající, jak dokázal [36]. Samotná koagulace s flokulací tedy nejsou jednoznačným řešením znečištění mikroplasty.

1.5.2 Sedimentace

Sedimentace je metodou primárního čištění. Zařazuje se pro svou jednoduchost na samotný začátek čistírenského procesu. V podstatě jde o jednoduché gravitační usazování rozpuštěných a koloidních částic v sedimentační nádrži. Čím je částice těžší, tím rychleji sedimentuje. Proto je v sedimentačních nádržích, kde voda protéká kontinuálně a není zdržená v nádrži nekonečně dlouhou dobu, snaha mít částice co největší. Z tohoto důvodu se před sedimentací nejčastěji nechá působit koagulace s flokulací, která spojí částice do větších agregátů. Ty pak sedimentují značně rychleji. [35]

Využití v odstraňování mikroplastů se nabízí jen u těch největších. Ty skutečně sedimentují dobře, navíc v kombinaci s flokulací se daří zbavovat částic dokonce větších než 10 μm .

1.5.3 Objemová filtrace

Objemová filtrace je metoda využívající filtračního média, přes které teče znečištěná voda. Základními typy jsou **anglická filtrace** a **rychlá filtrace**. Zatímco u první zmiňované jsou průtoky na m^2 velmi nízké a hlavními principy čištění je zde mechanické cezení a biologické čištění na povrchu (růst

tzv. *schmutzdecke*, neboli biovrstvy organismů, které se zbavují organického znečištění a dusičnanů), u druhé metody jsou průtoky na m^2 značně vyšší a hlavními principy jsou kromě cezení (které není preferované, protože rychle ucpává filtr) i sedimentace a adsorpce na zrna písku v celém objemu filtru. Opět je zde preferovaná předúprava koagulací, která zlepšuje přilnavost malých částic na zrna.

Objemová filtrace si nevede špatně při odstraňování mikroplastů, nicméně kvůli horší efektivitě odstranění těch nejmenších plastů nepatří mezi hlavní favority v boji s nimi. [32] [36]

1.5.4 Adsorpce

Při tomto procesu se nečistoty adsorbují na adsorbent, zatímco vyčištěná voda proteče dále. Adsorpce se rozděluje na chemickou a fyzikální. Chemická adsorpce využívá chemické reakce mezi adsorbentem a adsorbátem, fyzikální využívá van der Waalových sil. Chemická se v úpravě a čištění vody moc nepoužívá, ale fyzikální je široce užívaným procesem. Jelikož je adsorpce závislá na van der Waalově síle, benefituje z použití koagulace jako předúpravy. Jako adsorbent se nejčastěji používá aktivované uhlí, ať už v granulované (*Granular Activated Carbon* - GAC), nebo v práškové formě (*Powdered Activated Carbon* - PAC). Při použití práškové formy je nutno prášek s adsorbovaným materiálem ještě dále z vody vyfiltrovat. Aktivované uhlí má velmi mnoho pórů, které zvětšují celkovou plochu tohoto adsorbentu. GAC může mít při pouhých 10 g plochu velkého fotbalového hřiště. Obecně se adsorpce využívá při zpracování organického materiálu, který způsobuje barvu, chuť a zápach vody. Adsorpci lze použít při odstraňování mnoha chemikálií vč. čpavku, aminů, chloraminů, detergentů, benzínu, toluenu atd. Po tom, co je aktivované uhlí vyčerpáno, dochází k jeho regeneraci (nejčastěji termicky). [35]

Adsorpce pomocí GAC se pro odstraňování MP z vody hodí. Její účinnost spočívá především v odstraňování menších částic (1-5 μm). Nejlépe odstraňuje sférické částice, následované fragmenty a nakonec vlákny. [36]

1.5.5 Membránová filtrace

Membránová filtrace využívá neprůchodnosti nečistot přes pórovitou membránu. V závislosti na tom, jak velké částice je potřeba vyfiltrovat, se využívají různé druhy filtrace: mikrofiltrace (MF; póry o velikosti 0,1 μm), ultrafiltrace (UF; 0,01 μm), nanofiltrace (NF; 0,001 μm) a reverzní osmóza (RO; bezporézní). NF a RO využívají jiného principu - nikoli absolutní bariéry pro určitou velikost, ale rozdílné rozpustnosti či difuzivitu molekul v semi-

permeabilní³ membráně. Je třeba dodat, že hranice mezi jednotlivými typy nejsou pevně dané. Se snižující se velikostí póru se zvyšuje tlaková ztráta na membráně a zároveň míra zanášení. Při zanášení membrány biologickým materiálem se tvoří na membráně biovrstva (podobně jako schmutzdecke u anglické filtrace). Toho využívají biomembránové reaktory, které k funkci mechanického cezení přidávají i funkci denitrifikace⁴. Mezi nevýhody membránové filtrace patří zejména vyšší provozní náklady, jelikož je třeba čerpadlem vyvinout tlak na překonání membrány. [2]

V procesu odstranění mikroplastů představují membránové technologie slibný výsledek. Při použití diskové mikrofiltrace s velikostí póru 20 μm byla účinnost odstranění téměř 99 %, u biomembránového reaktoru s velikostí oka odpovídající UF se tato efektivita blíží 100 %. Není pochyb o tom, že membránová filtrace je prozatím nejlepším kandidátem na odstraňování mikroplastů z vody.

1.5.6 Flotace

Flotace je technologie využívající nižší hustoty čistěných částic, než je okolní prostředí - voda. Částice, které jsou lehčí než voda, stoupají vzhůru k hladině, kde jsou shrábnuty. Aby se zvýšila rychlost stoupání, popř. aby se přinutily těžší částice k plování, využívá se malých bublinek vzduchu, které se na nečistotu přichytí a unášejí ji nahoru. [2] Důkladněji se tato metoda rozebírá v Kap. 2.

Jelikož se bublinky lépe drží na hydrofobních částicích, a protože mají MP hustotu podobnou vodě, byla vyhodnocena flotace jako ideálním procesem na odstraňování MP z vody. Už nyní se používá při selektivní separaci plastů určeným k recyklaci. Využívá se depresantů, které ovlivňují smáčivost povrchů jen určitého druhu plastu. [11] [24] [29] [33] Problémem je, že při porovnávání metod v [32] vyšla flotace s 95% účinností nejhůře (viz Tab 3). Částice byly předem flokulovány. Bohužel nejsou v článku dostatečně rozepsány účinnosti u jednotlivých velikostí a tvarů. Můžeme se domnívat, že parametry flotace nebyly nastaveny na potřeby odstraňování MP. Teoreticky je však flotace dobrým procesem na čištění vody od plastů, proto se autor této práce zaměří na tuto metodu.

³=polopropustné

⁴=změna dusičnanů na elementární dusík

Tab. 3: Účinnosti [%] odstranění mikroplastů jednotlivými procesy (zao-krouhleno)

Velikost částic [μm]	1-5	5-10	10-50	50-100	>100	Ref.
Koag. + Sedimentace	28-48	45-75	93	100	100	[36]
GAC	52-64	11-70	*	*	*	[36]
Objemová filtrace	24-35	34-67	*	*	*	[36]
Velikost částic [μm]	20-300					
Objemová filtrace	97,1					[32]
Mikrofiltrace	98,5					[32]
Membránový bioreaktor	99,99					[32]
Flotace	95					[32]

* Účinnosti nezměřeny, u těchto procesů byly MP odstraněny už při sedimentaci

2 Flotace

Flotace je technologie čištění vody, při níž se využívá rozdílných hustot částic a okolního prostředí. Částice pak vlivem vztlakové síly putuje k hladině. Při přirozené flotaci částice putují k hladině samovolně. Tento způsob není ale příliš používaný, protože je časově náročný a většina částic ve vodě má větší hustotu. Proto se rozdílu hustot nejčastěji dosahuje tím, že se v čištěné kapalině generují bublinky plynu. Na ty se přichytávají částice a společně vlivem snížené hustoty stoupají vzhůru, kde mohou být shrábnuty. Jde tedy o gravitační metodu, jelikož se využívá rozdílu gravitační a vztlakové síly. Pro jednoduchost bude v této práci pojmem „flotace“ myšlena bublinková flotace.

Původně byla flotace používána jako proces při úpravě kovových rud, posléze se začala využívat při úpravě vody, kde pomáhala čistit tuky, vlákna, částice a vločky. Postupně našla uplatnění při úpravě pitné vody, komunální odpadní vody, zátěžových vod, v papírnictví, ropném průmyslu, při zahušťování kalu apod. Oproti jiné gravitační metodě, sedimentaci, jde o proces dražší, nicméně v některých případech efektivnější a prostorově a časově mnohem méně náročnější. [34]

2.1 Princip funkce

Mechanismy tohoto procesu jsou dva, a sice A) **nukleace bublinek přímo na částici**, nebo B) **kontakt bublinky s částicí**. Mechanismus A) lze popsat třemi fázemi:

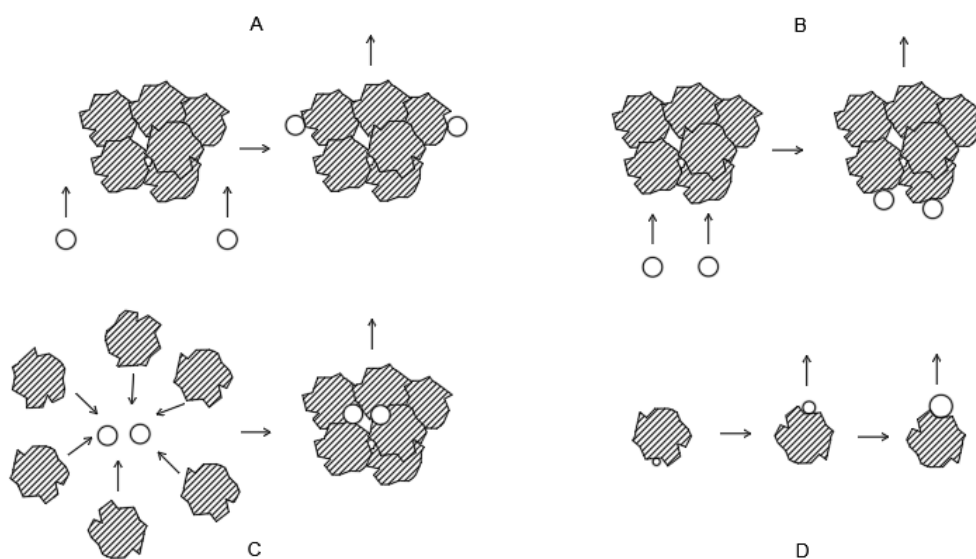
1. nukleace bubliny,
2. růst bubliny,
3. plavání celku k hladině.

Princip mechanismu B) se dá popsat čtyřmi kroky:

1. generace bubliny,
2. kolize s částicí,
3. přichycení k částici,
4. plavání celku k hladině.

Princip přichycení bubliny k částici není ještě zcela objasněn. Jde především o kombinaci následujících fyzikálních jevů [2]:

- a) vzdušná bublina se přichytí k vločce či částici elektrostatickou silou nebo jinými mechanismy,
- b) bubliny se fyzicky zachytí ve vločce,
- c) bublina je zachycena ve vločce během flokulace.



Obr. 5: Principy flotace: A - přichycení k vločce, B - fyzické zachycení ve vločce, C - zachycení během flokulace, D - nukleace na vločce (upraveno) [2]

Nutno dodat, že tyto principy lze uplatnit nejen na flokulované vločky, nýbrž i na solitérní částici. Vznik bublin jako takových závisí na typu flotace.

2.2 Druhy flotace

Podle vzniku bublin můžeme dělit flotaci na několik druhů. Jsou jimi [34]:

2.2.1 Volná flotace

Při volné flotaci je do vody vypouštěn vzduch pomocí tří možných způsobů [18]:

- a) **pneumatický** způsob, kdy je vzduch vháněn do flotační komory pod tlakem pomocí trysek, ejektorů, perforovaných hadic, frit, keramických svíček aj. Takto vzniklé bublinky jsou poněkud velké.
- b) Způsob **mechanický** využívá promíchávání vody míchadlem, které smykovým napětím roztrhá bubliny na menší a takto vzniklé vzduchové bublinky distribuuje mechanickým pohybem.
- c) **Kombinovaný** způsob využívá výhod obou předchozích způsobů.

2.2.2 Flotace rozpuštěným vzduchem

Těž známá jako *Dissolved air flotation* (DAF). Tato metoda se dále dá dělit na tlakovou a podtlakovou.

- a) Principem **tlakové** metody je rozpuštění vzduchu (či jiného plynu) do kapaliny pod tlakem vyšším než atmosférickým a následné zavedení této kapaliny do nádrže s čištěnou vodou. Zde působí atmosferický tlak, a proto se z přiváděné kapaliny uvolňují bublinky rozpuštěného plynu (dle Henryho zákona, kdy množství rozpuštěného plynu v kapalině závisí na okolním parciálním tlaku). Henryho zákon popisuje rovnice:

$$C_b = H \cdot p \quad (1)$$

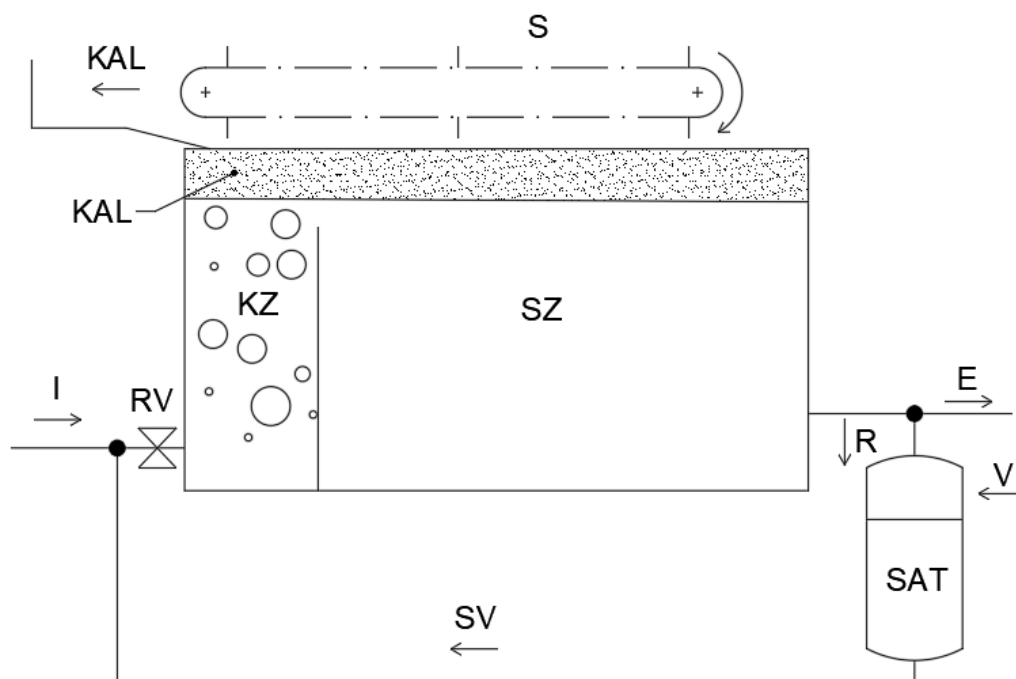
kde C_b je koncentrace rozpuštěného plynu v kapalině, H je Henryho konstanta (charakteristická pro daný plyn a kapalinu za dané teploty) a p je okolní parciální tlak rozpuštěného plynu. Vodě s uvolněnými bublinkami se říká podle jejího charakteristického zabarvení mléčná voda.

- b) **Podtlaková** flotace má princip stejný jako flotace tlaková. Rozdíl spočívá v zavedení podtlaku na výstupu, tudíž se opět dle rovnice (1) snižuje rozpustnost daného plynu (nejčastěji vzduchu) ve vodě. Toto ústí v nukleaci bublinek a jejich vznosu k povrchu kapaliny.

Rozeznáváme několik principů přivedení saturované vody. První možností je rozpuštění vzduchu ve **veškeré čištěné vodě**. To maximalizuje množství rozpuštěného vzduchu a tím zlepšuje účinnost tohoto zařízení. Bohužel je k tomu třeba většího saturačního systému a vložky se vystavují v čerpadle čerpající saturovanou vodu tečnému napětí, které ústí v jejich roztržení. Také olej ve vodě se takto lépe disperzuje, což je nežádáný efekt. K tomu všemu částice ve znečištěné vodě odírají čerpadlo, čímž snižují jeho životnost.

Druhou možností saturace vzduchu je tzv. **split-flow**, tedy rozdělení průtoku na část saturovanou a část nedotčenou procesem rozpuštění vzduchu. Saturovaná část se pak v kontaktní zóně flotátoru smíchá se svým doplňkem. Tento druh DAF redukuje velikost saturátoru, ale pořád neodstraňuje problémy s pumpováním znečištěné vody - abrazi, rozbíjení vloček a rozptýlení oleje.

Tyto problémy řeší **recirkulační typ** DAF. Na odtoku se vezme část už vyčištěné vody, která se přivede do saturátoru. Následně se tato voda přivede do kontaktní zóny, kde se smíchá s vodou znečištěnou. Tento druh DAF je náročnější na energii, poněvadž se část vyčištěné vody odebírá k saturaci a musí projít systémem znova.



Obr. 6: Schéma recirkulační DAF; *I* - vtok, *E* - výtok, *RV* - regulační ventil, *KZ* - kontaktní zóna, *SZ* - separační zóna, *S* - shrabka, *R* - recirkulace, *V* - tlakový vzduch, *SAT* - saturátor, *SV* - saturovaná voda, *KAL* - kal (upraveno) [9]

2.2.3 Elektroflotace

Princip elektroflotace spočívá v elektrolýze vody, čímž vznikají bublinky plynného vodíku (na katodě) a kyslíku (na anodě). Volný kyslík navíc oxi-

duje organický i anorganický materiál ve vodě. Narozdíl od DAF není její funkčnost závislá na teplotě, proto se hodí i pro procesy s vyšší teplotou vody.

Srovnání těchto druhů flotace lze nalézt v příložené Tab. 4.

Tab. 4: Srovnání typů flotace; D_b - střední velikost bublin, n_b - počet bublin, ENP - energetická náročnost procesu

Typ flotace	d_b [μm]	n_b [cm^{-3}]	ENP [$\text{W} \cdot \text{h}/\text{m}^3$]
Volná	170	2000	20-200
DAF	75	$3,6 \cdot 10^6$	45-60
Elektrolytická	100	10^6	150-300

2.3 Faktory ovlivňující proces

Jednou z nejdůležitějších vlastností, na které celý proces flotace stojí, je **povrchové napětí** kapaliny. Na něm závisí velikost bublinek ale i smáčivost povrchu pevných částic.

Dle publikací [34] a [35] jsou vhodnými částicemi k odstraňování flotací takové částice, které mají podobnou **hustotu** jako upravovaná kapalina (takže nelze použít sedimentace) a jsou **hydrofobními**, tudíž se lépe přichycují k bublinkám plynu. Zároveň se takové částice lépe drží vzduchových bublinek a nedochází tedy k jejich odtržení od bubliny při plavání k hladině. Ačkoliv kontaktní úhel, veličina vyjadřující hydrofobii, je dobře měřitelný a existují první matematické modely s ním spojené, stále není znám konkrétní vliv na konečnou efektivitu flotačního zařízení. [13]

Samozřejmě je celý proces ovlivněn **teplotou**. Závisí na ní hustota, viskozita a povrchové napětí okolní vody, ale i rozpustnost plynů v ní. To se projevuje v rozdílném provozu zařízení s proměnnou teplotou vody, jako jsou kupř. úpravny s povrchovou vodou jako zdrojem. Ta je ovlivněna vnějším prostředím a její teplota se liší v závislosti na počasí a ročním období.

Salinita vody je dalším parametrem, který ovlivňuje formaci bublinek, a musí být proto na něj brán ohled v případě, že čištěná voda je mořská či brakická. Salinita má vliv na povrchové napětí, viskozitu a hustotu vody.

Při provozu DAF není radno ani zapomínat na **nadmořskou výšku**, ve které je flotační zařízení postaveno. Nadmořská výška ovlivňuje hodnotu atmosférického tlaku a složení vzduchu. Závisí na ní tedy množství uvolněného vzduchu při depresurizaci systému.

Kritickým faktorem v této práci jsou také **nečistoty**, které by svou přítomností blokovaly přístup bublinek k mikroplastům. Proto je třeba pamatovat při použití flotace pro silně znečištěné vody, že bublin je třeba víc.

3 Smáčivost vybraných plastů

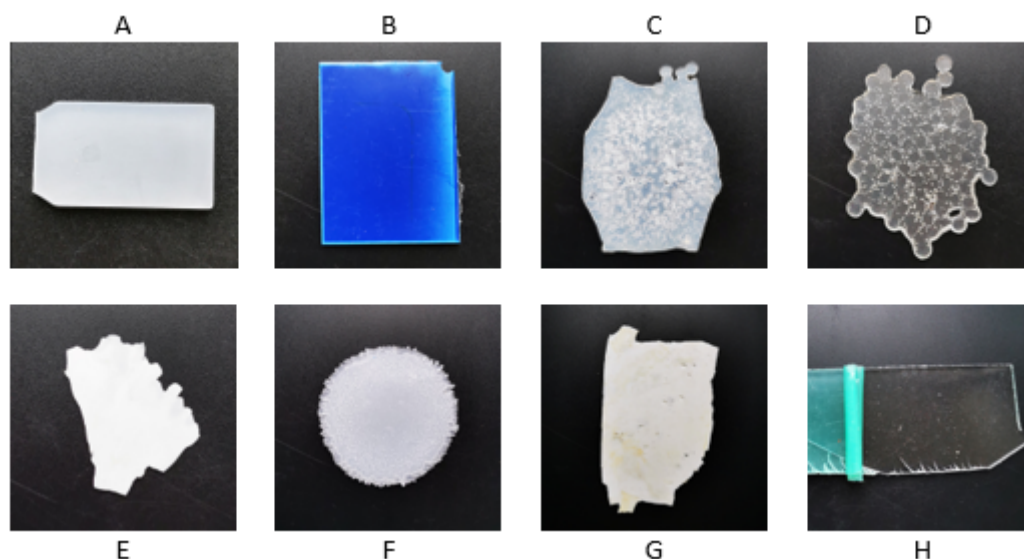
To, že plasty jsou hydrofobními, píše mnoho autorů. Jak moc ale hydrofobní jsou, je u některých typů polymerů velmi těžko dohledatelné. Některé práce vykazují velmi odlišné hodnoty kontaktních úhlů polymerů s vodou. Např. u polyethylenu lze nalézt hodnoty 33° , 86° a 103° , u polystyrenu kupř. 30° a 90° . [19] Tento článek však vzbuzuje jisté pochybnosti o své kvalitě, a to svou formální stránkou (chybně převzaté údaje z jiných zdrojů - záměna tabulek, dokládání údajů, které nejsou v původních zdrojích zmíněné - nebo dokonce několikrát zaměněný polysterol namísto polystyrenu). Z tohoto důvodu se autor této práce rozhodl změřit kontaktní úhly polymerů sám a sjednotit, aby byla u všech měření přítomná stejná míra měřicí chyby. Bude měřen kontaktní úhel na 8 druzích plastů: nízkohustotním polyethylenem (LDPE), nylonu 12 (PA12), polyaktidu (PLA), polystyrenem (PS), polyethylentereftalátem (PET) - jako zástupci polyesterů (PES), polyvinylchloridem (PVC), polymethylmethakrylátem (PMMA) a polypropylenem (PP). Tyto plasty byly vybrány jako nejvíce časté v odpadních, pitných a mořských vodách. [20] [31] [32]

Měření bylo provedeno metodou sedící kapky. Pro tuto metodu je potřeba rovných vzorků bez znatelné povrchové struktury, aby nedocházelo ke zkreslení kontaktního úhlu. [30]

3.1 Příprava vzorků

Vzorky byly vyrobeny ve spolupráci s Ústavem chemie materiálů FCH VUT, konkrétně s p. Ing. Přemyslem Menčíkem, Ph.D. PVC, PP a PMMA byly dodány už ve formě desek, které byly dále nalámány na menší destičky a použity při měření. LDPE, PA12 a PLA byly vylišovány na vyhřívaném lisu Qnubu Rosin Press PRO z granulátů. PS a PET byly na stejném lisu narovnány z původního kelímku, resp. PET lahve. Plastové vzorky byly vylišovány mezi dvěma ocelovými deskami ve formě placek o tloušťce 1,5 mm a hmotnosti 2-5 g za stálého tlaku 20 MPa a za zpracovatelské teploty typické pro daný polymer (viz Tab. 5), a to po dobu cca 2 min. Následně byly ocelové desky zchlazeny proudem vody a plastový vzorek byl opatrně vyjmut. Tento vzorek byl pak odmaštěn ethanolem a vložen do LDPE sáčku, ve kterém byl dále manipulován až do samotného měření. Pro každý polymer byly takto získány 3 vzorky, které lze nalézt na Obr. 7.

3. SMÁČIVOST VYBRANÝCH PLASTŮ



Obr. 7: Vzorky plastů použité k měření smáčivosti; A - PP, B - PVC, C - PA 12, D - PLA, E - PET, F - LDPE, G - PS, H - PMMA

Tab. 5: Zpracování vzorků plastů

Materiál	T [°C]	Polotovar	Pozn.
LDPE	140	granulát Bralen VA 20-60	nechlazeno - deformuje se nechlazeno - praská
PA12	180	granulát + impact modifier	
PLA	180	granulát Ingeo 4043D	
PS	180	kelímek	
PET	260	PET lahev	

3.2 Měření smáčivosti

Vyrobené vzorky popsané v Kap. 3.1 byly použity při měření kontaktního úhlu na přístroji Surface Energy Evaluation System (*SEE System*) v laboratoři Odboru fluidního inženýrství Viktora Kaplana. Systém využívá metody sedící kapky. Kapka se vyfotografuje a na obrázku se pomocí tří bodů na povrchu zadaných uživatelem (2 body na rozhraní kapaliny s plastem a jeden bod na povrchu kapky) vytvoří aproximační kružnice kopírující tvar kapky. Z kružnice se dále vypočítá kontaktní úhel mezi kapkou a vzorkem. Měření touto metodou je zaznamenáno na Obr. 8

Kapka musí být co nejmenší, aby na ní byla co nejméně znatelná změna způsobená gravitací. Zároveň musí být na kontrastním pozadí dobře vidět



Obr. 8: Snímek tří sedících kapek na PP, $\theta=85,3^\circ$

a musí být dobře rozpoznána její hranice. Důvodem je, že čím menší kapka je, tím větší chyby se uživatel dopouští při aproximaci pomocí tří bodů. Proto byl zvolen kompromisní objem kapky 2 μl , který se na povrch vzorků nanášel pomocí nastavitelné pipety. Jako médium byla zvolena kohoutková pitná voda. Pro kontrolu byla na jednom vzorku změřena i voda destilovaná, aby byl stanoven rozdíl způsobený rozpuštěnými látkami v pitné vodě.

Statisticky vyhodnocená data lze nalézt v Tab. 6.

Tab. 6: Kontaktní úhel plastů; θ - kontaktní úhel, s - směrodatná odchylka, v_x - variační koeficient, n - počet měření

Materiál	θ [°]	s [°]	v_x [%]	n	Smáčivost
LDPE	91,81	$\pm 3,58$	3,90	15	hraniční
PA12	76,81	$\pm 5,17$	6,74	15	hydrofilní
PLA	78,24	$\pm 8,58$	10,96	9	hydrofilní
PS	93,66	$\pm 6,47$	6,91	12	hraniční
PET	82,42	$\pm 9,21$	11,17	18	hraniční
PMMA	82,01	$\pm 7,85$	9,57	9	hraniční
PVC	100,09	$\pm 5,80$	5,80	11	hydrofobní
PP	87,20	$\pm 3,12$	3,58	18	hraniční
PP*	82,91	$\pm 2,47$	2,98	9	hydrofilní

* Použita destilovaná voda

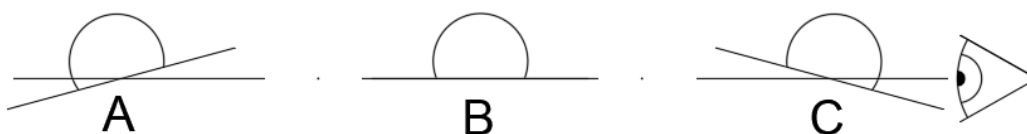
Ačkoliv se všeobecně tvrdí, že plasty jsou hydrofobní, tak pokud předpokládáme jako pevnou hranici hydrofobie kontaktní úhel o hodnotě 90° , pak striktně hydrofobní lze z testovaných vzorků považovat pouze PVC. Naopak mezi hydrofilní lze dle této metodiky zařadit nylon a PLA, popř. PP za použití destilované vody. Hraniční materiály, které 90° překračují po přičtení či odečtení směrodatné odchylky, jsou zbylé měřené polymery.

To, že všechny plasty nevyhovují předpokladům jednoznačné hydrofobie, může být způsobeno právě definicí tohoto fenoménu. Porovnáme-li totiž

3. SMÁČIVOST VYBRANÝCH PLASTŮ

tyto polymery s jinými běžně vyskytujícími se a používanými materiály, zjistíme, že se kontaktní úhly nestrukturovaných povrchů pohybují od 5° (sklo), přes 40° (platina), 66° (zlato), 85° (nerez) až po 112° (teflon). [17] [30] Zde měřené plasty tedy patří mezi ty hydrofobnější povrchy. Je nutné dodat, že měření proběhlo s hladkými vzorky, ale reálně jsou MP v prostředí již naoxidovány, což zvyšuje jejich povrchovou drsnost. Materiály se strukturou na povrchu mívají větší míru hydrofobie, proto lze předpokládat, že reálné částice budou mít lepší přilnavost k bublinám. [30]

Lze si všimnout, že i při statisticky dostatečném množství měření jsou směrodatné odchylky naměřených hodnot poměrně vysoké. U některých plastů dosahuje chyba přes 10 % z měřené hodnoty, což je na precizní měření velmi vysoká hodnota. Důvodem je špatná kvalita pořízených snímků, ze kterých se stanovovala aproximační kružnice. Představu o kvalitě snímků si lze vytvořit, při úvaze měřících poměrů v laboratoři, na velmi dobré fotografii na Obr. 8. I drobný rozdíl v zadání bodu na neostré fotografii může způsobit velkou změnu vypočteného kontaktního úhlu. Ještě výraznější je takový rozdíl u smáčivých povrchů, kdy je kontaktní úhel stanovený z malé kruhové úseče. Naštěstí byla většina povrchů měřených v této práci spíše nesmáčivých. Dalším problémem může být nezanedbatelné naklonění vzorku vůči rovině kolmé na čočku. Naklonění způsobuje buď zakrytí části kapky hranou vzorku, nebo v opačném případě nepřesné určení místa kontaktu kapky s povrchem. Tato chyba je znázorněna na Obr. 9.



Obr. 9: Chyba způsobená nepatrným nakloněním vzorku vůči kameře; A - zakrytí kapky hranou vzorku, B - ideálně postavený vzorek, C - neurčitá hrana

4 Matematický model flotace

K určení efektivity flotačního zařízení pro daný druh znečištění lze využít dvou principů: za prvé je to poměrně drahý přístup pomocí experimentu, kdy se postupným měněním všech proměnných snažíme dosáhnout co nejlepšího výsledku, za druhé je to využití matematického modelu, který po dosazení pro danou lokalitu typických koeficientů dokáže ukázat silná a slabá místa procesu. Druhý přístup je časově méně náročný, predikuje chování procesu a hlavně je oproti experimentu levný.

Už několik autorů se snažilo tento poměrně složitý proces namodelovat. Nejdále došli Edzwald s Haarhofem (např. [9] a [12]), celá kapitola je tedy inspirována jejich výpočty. I přes některá zjednodušení (sférickost bublin, nepropustnost částice atd.) je model dostačující.

Modelování kontaktní zóny se aproximuje idealizovaným modelem **reaktoru s pístovým tokem** (*Plug Flow Reactor*, PFR). Předpokládá se, že kontaktní zóna (KZ) je kontinuálně průtočná. Pro tento druh reaktoru existuje premisa, že se tok skládá z nekonečného množství „pístů“ o průřezu kontaktní zóny a infinitezimálně malé tloušťky. Ideálně nedochází mezi jednotlivými písty k mísení koncentrací. V realitě se koncentrace v jednotlivých pístech míchají, bylo ale dokázáno, že tok v pilotních i reálných provozech flotátorů je dostatečně přesně aproximovatelný modelem PFR. Toto přiblížení bylo podpořeno analyticky, numericky i experimentálně.

Matematický model pracuje s efektivitou odstranění částice E_p (index p z angl. *particle*) v kontaktní zóně flotačního zařízení, kde dochází ke styku částic s bublinami. Model předpokládá reakční rychlost odstranění částic prvního řádu (rychlost reakce závisí na koncentraci této látky), její tvar lze tedy zapsat diferenciální rovnicí:

$$\frac{dn_p}{dt} = -k_c \cdot n_p \quad (2)$$

kde n_p je počet částic ve vodě a k_c je rychlostní konstanta prvního řádu. Tato konstanta v podstatě určuje rychlost této „reakce“, tzn. rychlost odstraňování částic. Zintegrujeme-li rovnici (2) pomocí separace proměnných, získáme:

$$\int_{n_{p,i}}^{n_{p,e}} \frac{dn_p}{n_p} = - \int_{t=0}^{t_{kz}} k_c dt \quad (3)$$

kde $n_{p,i}$ je počet částic na vstupu, $n_{p,e}$ počet částic na výstupu (indexy i a e z angl. *influent* a *effluent*) a t_{kz} je doba v kontaktní zóně, tedy doba, po kterou dochází k interakci částic a bublin.

Po integraci této rovnice vzniká:

$$\ln \left(\frac{n_{p,e}}{n_{p,i}} \right) = -k_c \cdot t_{kz} \quad (4)$$

Odlogaritmováním lze jednoduše osamostatnit argument přirozeného logaritmu na levé straně rovnice. Poměr počtu částic vyjadřuje, jak velká část všech částic odplouvá z kontaktní zóny nedotknuta tímto procesem. K získání celkové účinnosti kontaktní zóny E_p , je nutno tento poměr odečíst od celku:

$$E_p = \left(1 - \frac{n_{p,e}}{n_{p,i}} \right) = [1 - \exp(-k_c \cdot t_{kz})] \quad (5)$$

Rychlostní konstanta k_c je závislá na několika parametrech:

$$k_c = \alpha_{pb} \cdot \eta_T \cdot v_b \cdot A_b \cdot n_b \quad (6)$$

kde α_{pb} je účinnost přichycení částice k bublině - znázorňuje tedy šanci, že se částice, která se setká s bublinou, na ni přichytí a nepustí se až do zdárného vznosu k hladině. Proměnná η_T , neboli účinnost transportu částice k bublině, vyjadřuje procentuální šanci, že se částice vůbec dostane do kontaktu s bublinou. Veličina v_b je rychlost vznosu bubliny, A_b je průřez bubliny a n_b je počet bublin.

Následně rozepíšeme proměnné nacházející se v rychlostní konstantě, tj. v rovnici (6). Prvně je třeba stanovit počet bublin n_b . Ten je počítatelný jako poměr objemové koncentrace bublin Φ_b a objemu jedné kulové bubliny:

$$n_b = \frac{6 \cdot \Phi_b}{\pi \cdot d_b^3} \quad (7)$$

kde d_b značí průměr bubliny. Φ_b je poměr objemu vzduchu ku objemu vody. Objemový poměr bublin lze získat rozdílem objemu vody bezprostředně po vypuštění do atmosférického tlaku a po vyprchání vzduchu z vody např. ve volumetrickém válci:

$$\Phi_b = \frac{V_b}{V_v} = \frac{V_1 - V_2}{V_2} \quad (8)$$

kde V značí objemy, indexy b a v znamenají bubliny a vodu, a indexy 1 a 2 přísluší měření bezprostředně po vypuštění do atmosférického tlaku a po vyprchání vzduchu z vody.

Pokud je k dispozici měřící aparát pro stanovení hmotnostní koncentrace vzduchu C_b , lze z ní objemovou koncentraci stanovit podělením hustotou vzduchu ρ_b , která pro vlhký vzduch při 20°C činí $\rho_b = 1,19 \text{ kg/m}^3$:

$$C_b = \frac{\Phi_b}{\rho_b} \quad (9)$$

Další proměnnou z rychlostní konstanty je průřez bubliny. Za předpokladu dokonale kulaté bubliny je průřez jednoduše počítán jako:

$$A_b = \frac{\pi}{4} d_b^2 \quad (10)$$

Rychlost vznosu bubliny vychází z rovnováhy gravitační, vztlakové a odporové síly, vyjádřené Stokesovým zákonem (ten lze použít pro Reynoldsova čísla Re v řádu jednotek - pro případ bublinek velikosti řádově desítek mikrometrů a vody pokojové teploty je Re dostatečně malé a proudění kolem bubliny je laminární, předpoklad je tedy splněn). Tato rychlost bubliny je nakonec odvozena do tvaru:

$$v_b = \frac{g \cdot (\rho_v - \rho_b) \cdot d_b^2}{18 \cdot \mu_v} \quad (11)$$

kde g je v tomto případě gravitační zrychlení, ρ jsou hustoty, přičemž index v značí vodu a b bublinu (zde vzduch) a μ_v je dynamická viskozita vody.

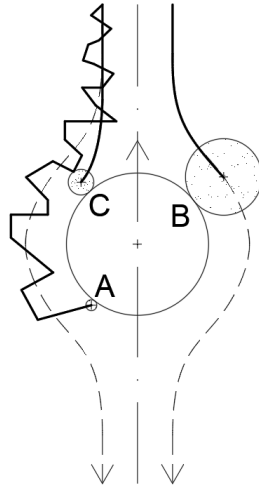
Z těchto rovnic pak vychází konečný vztah pro celkovou účinnost kontaktní zóny:

$$E_p = \left(1 - \frac{n_{p,e}}{n_{p,i}} \right) = \left[1 - \exp \left(- \frac{\alpha_{pb} \cdot \eta_T \cdot g \cdot (\rho_v - \rho_b) \cdot d_b \cdot \Phi_b \cdot t_{kz}}{12 \cdot \mu_v} \right) \right] \quad (12)$$

Účinnost kolize bubliny a částice η_T závisí na několika mechanismech transportu částice k bublině, jak lze vidět na Obr. 10. Tyto mechanismy jsou čtyři:

- a) **Brownův pohyb**, čili difuze, která je dominantní především pro částice menší než 1 μm .
- b) **Intercepce**, neboli zachycení, způsobené tím, že částice plující po proudnici se dotkne bubliny díky své velikosti. Tento mechanismus převažuje u částic nad 1 μm .
- c) **Sedimentace částice** daná větší hustotou částice oproti vodě. Taková nečistota vybočí z proudnice a dopadne na bublinu.
- d) **Setrvačnost bubliny**, což je mechanismus obdobný sedimentaci částice, akorát způsobený vznosem bubliny oproti částici.

Pro každý ze zmíněných mechanismů existuje zvlášť vztah pro jeho účinnost kolize bubliny a částice.



Obr. 10: Mechanismy transportu částice k bublině; A - difuze, B - interceptce, C - sedimentace částice a setrvačnost bubliny, tlustá čára - trajektorie částice, čárkovaná čára - proudnice (upraveno) [9]

Difuzní účinnost η_D byla odvozena v následující podobě:

$$\eta_D = 6,18 \left(\frac{k_b \cdot T}{g \cdot (\rho_v - \rho_b)} \right)^{2/3} \left(\frac{1}{d_p} \right)^{2/3} \left(\frac{1}{d_b} \right)^2 \quad (13)$$

V rovnici lze nalézt Boltzmannovu konstantu k_b , absolutní teplotu T udávanou v Kelvinech a průměr částice d_p . Nutno podotknout, že je zde částice opět považovaná jako kulová. Pro rozměry, kterých se difuze nejvíce týká ($<1 \mu\text{m}$) je ale tvar zanedbatelný.

Účinnost kolize interceptce je dána následujícím vztahem:

$$\eta_I = \left(\frac{d_p}{d_b} + 1 \right)^2 - \frac{3}{2} \left(\frac{d_p}{d_b} + 1 \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{d_p}{d_b} + 1 \right)^{-1} \quad (14)$$

Sedimentační účinnost lze spočítat následovně:

$$\eta_S = \left[\frac{(\rho_p - \rho_v)}{(\rho_v - \rho_b)} \right] \left(\frac{d_p}{d_b} \right)^2 \quad (15)$$

kde ρ_p je zde hustota částice.

Poslední účinnost, dána setrvačností bubliny, je počítatelná ze vztahu:

$$\eta_H = \frac{g \cdot \rho_v \cdot \rho_p \cdot d_b \cdot d_p^2}{324 \cdot \mu_v^2} \quad (16)$$

Odvozením výše uvedených rovnic se tato práce nebude zabývat.

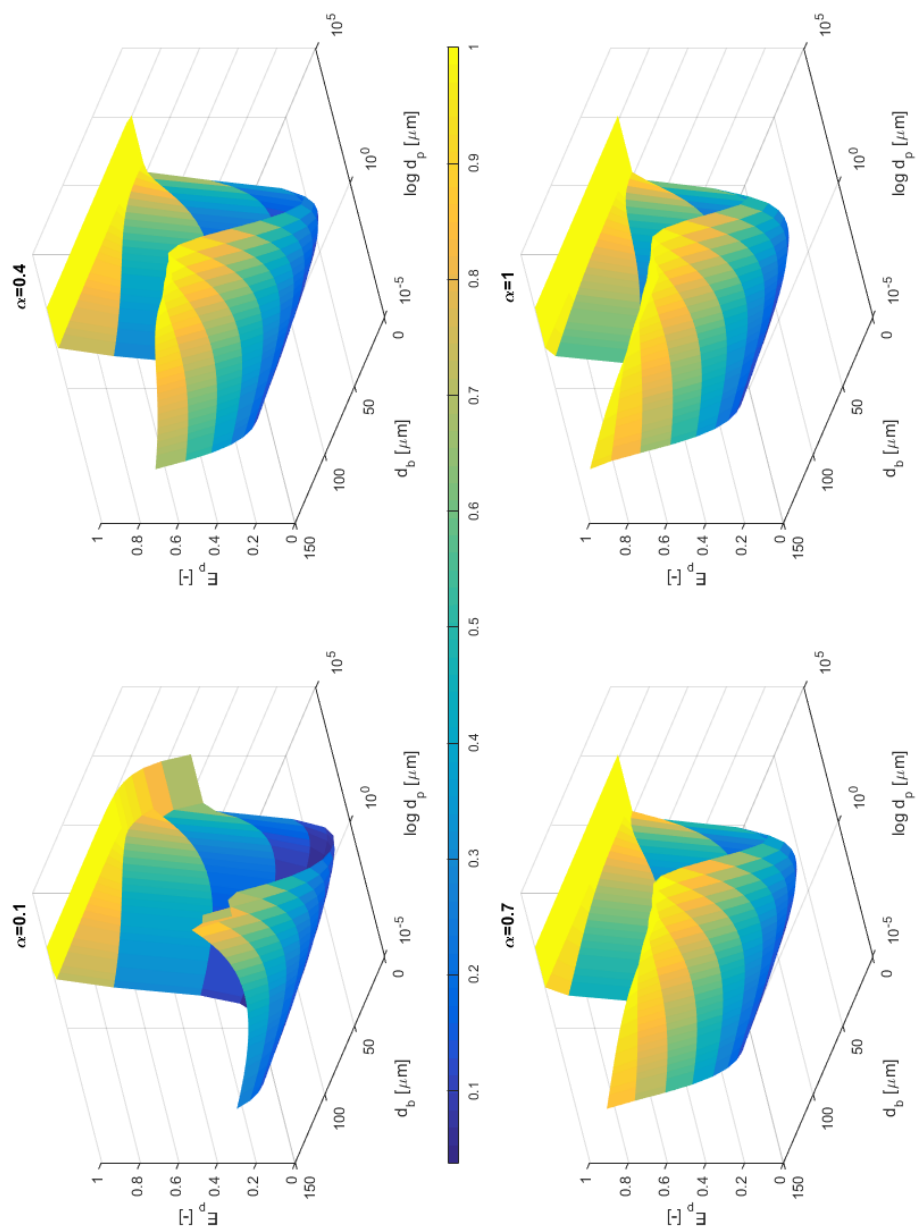
Kombinací všech čtyř mechanismů vzniká celková účinnost kolize částice a bubliny:

$$\eta_T = \eta_D + \eta_I + \eta_S + \eta_H \quad (17)$$

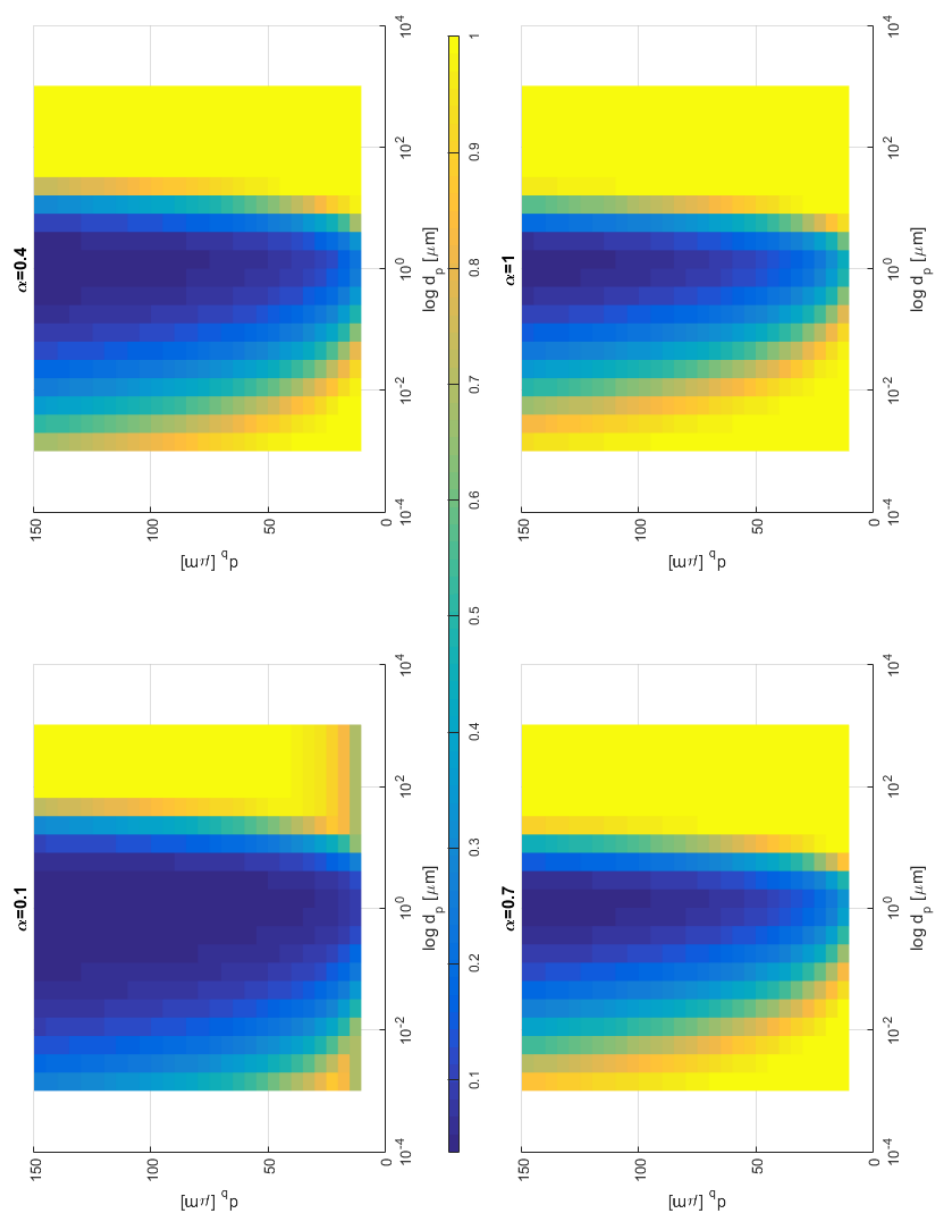
Netřeba dodávat, že pokud celková účinnost kvůli sumě dílčích efektivit stoupne nad 1 (tzn. 100 %), rovná se pouze 1, jelikož účinnost nemůže být více než stoprocentní.

V rovnici (6) je posledním nevysvětleným parametrem účinnost přichycení částice k bublině α_{pb} . Její výpočet je značně složitý a závislý na několika proměnných, které jsou v praxi velmi těžko zjistitelné, protože dost kolísají. Proto se většina výzkumníků uchyluje k jejímu experimentálnímu stanovení. Tak tomu bude i v této práci. Dle publikace [12] je tato účinnost přímo úměrná kvalitě koagulace. Pro nekoagulované vločky je rovna $\alpha_{pb} = 0,01$, pro špatnou koagulaci je to desetkrát více a pro dobrou koagulaci se rovná $\alpha_{pb} = 0,5$. Takto se to týká vloček; pro částice jako MP, je však tento efekt dosud neobjasněn. Víme-li, že jsou plasty hydrofobní, dá se předpokládat, že jejich přilnavost ke vzduchovým bublinám bude větší. Vliv tohoto parametru je ukázán na Obr. 11. Pro lepší orientaci v hodnotách a rozdílech mezi jednotlivými účinnostmi přichycení je dodán i prakticky totožný Obr. 12. Tyto dva grafy byly vypočteny pro standardní parametry flotačního procesu, tj. $t_{kz}=3$ min, $T=293$ K, $\rho_p=830$ kg/m³ a $\Phi_b=8000$ ppm. Na grafech lze vidět postupné zvyšování účinnosti KZ se zvětšující se účinností přichycení, a to pro všechny velikosti bublin. Z toho plyne také zužování rozsahu velikosti částice s nízkou účinností. Zároveň je ale zřetelné, že nejvíce problematická velikost částice, a to 1 μ m, bohužel moc ovlivněná tímto parametrem není.

4. MATEMATICKÝ MODEL FLOTACE



Obr. 11: Vliv účinnosti přichycení PP částice k bublině na celkovou účinnost kontaktní zóny; E_p a barevně - účinnost kontaktní zóny, d_p - velikost částice, d_b - velikost bubliny, α - účinnost přichycení



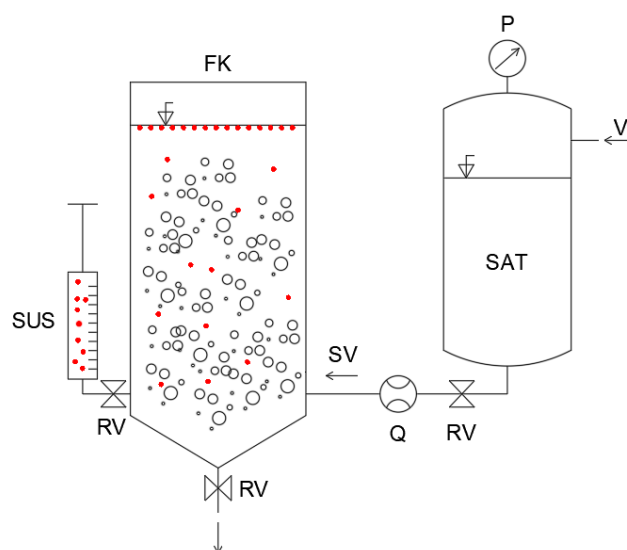
Obr. 12: Vliv účinnosti přichycení PP částice k bublině na celkovou účinnost kontaktní zóny; barevně - účinnost kontaktní zóny, d_p - velikost částice, d_b - velikost bubliny, α - účinnost přichycení

5 Účinnost přichycení částice k bublině

Parametr α_{pb} zmíněný v rovnici (6) je, jak bylo řečeno v Kap. 4, pro mikropasty dosud neobjasněn. Pomocí experimentu popsaneho v této kapitole se autor práce pokusí tento koeficient stanovit. Experiment bude postaven na měření celkové účinnosti odstranění částic E_p za znalosti všech doprovodných veličin uvedených v rovnici (12).

5.1 Nastavení experimentu

Byla vyhotovena zkušební kontaktní zóna flotační komory. Ta se sestává ze skleněného válce o průměru 115 mm a výšce 190 mm. Je nutné, aby válec byl z hydrofilního skla a nikoliv plexiskla, aby se předešlo zachytávání částic na hydrofobním povrchu. Jelikož je sklo špatně opracovatelné, byl vyroben nástavec, do kterého se skleněný válec postavil. Nástavec je vyroben z neprůhledného plastu, do kterého jsou vyvrtány díry na vstup vody, vstup plastické suspenze a spodní výpusť. Prvním vstupem je pouštěná předem saturovaná voda. Ta je nasycená tlakovým vzduchem v bečce pod tlakem 500 kPa. Sycení probíhalo vždy min. 24 hodin před samotným experimentem, aby bylo dosaženo kompletního nasycení vody. Voda prochází průtokoměrem o měřícím rozsahu 0-300 mL/s. Jelikož jsou v tomto pokusu průtoky saturované vody v jednotkách až nižších desítkách mL/s, čili blízko k dolní hranici měřícího rozsahu, tak průtokoměr bohužel nedetekoval správnou hodnotu. Proto byla k zjištění průtoku použita metoda měření času, za který se naplní odměrný válec o max. objemu 500 mL. Do flotační komory se kromě vhánění nasycené vody vpouští přes ventil suspenze vody a polymerního prášku, jejíž výroba je popsána v Kap. 5.2. Suspenze je vpuštěna velkou injekční stříkačkou o objemu 150 mL. Experimentální flotační komora s příslušenstvím je znázorněna na Obr. 13.



Obr. 13: Experimentální flotační komora; FK - flotační komora, P - tlakoměr, Q - průtokoměr, SAT - saturátor (bečka), V - vzduch, SV - saturovaná voda, RV - regulační ventil, SUS - suspenze voda + polymerní prášek (červeně)

Experiment měl probíhat následovně: do flotační komory je puštěna saturovaná voda, která při sníženém tlaku vylučuje bublinky vzduchu stoupající k hladině. Zároveň se dole otevře výpusť. Přítok se společně s odtokem zregulují na stejnou hodnotu, aby hladina nestoupala, ani neklesala. Tím se zaručí nulová vzestupná rychlost vody, což by ovlivňovalo výsledek měření. Do tohoto rovnovážného systému se pak vpustí suspenze z polymerního prášku a zapne se časomíra. Po uplynutí stanovené doby se zároveň zavřou vtok i výtok a systém se nechá uklidnit. Z hladiny jsou sebrány částice, které se přefiltrují přes kvalitativní papírový filtr. Zbytek vody se z komory vypustí a opět dojde k přečzení přes filtr. Stěny komory se omyjí proudem vody, která spodní výpusť teče do filtru. Tyto dva filtry, jeden s vodou z hladiny a druhý s vodou ze zbytku objemu, se vysuší a zváží, čímž se získají hmotnosti prášku vyčištěného flotací a prášku procesem nedotknutého.

5.2 Polymerní prášek

Ve spolupráci s Orlen Polymer Institutem Brno byly vyrobeny dva druhy polymerního prášku, jeden z HDPE, druhý z PP. Ačkoliv bylo při měření kontaktního úhlu v Kap. 3 použit nízkohustotní polyethylen, po kritickém zhodnocení byl stanoven předpoklad, že hydrofobie polyethyleny se příliš neliší v závislosti na jeho hustotní formě, proto bude HDPE srovnáván s LDPE. HDPE prášek byl vyroben nízkotlakou polymerací ethyleny, PP prá-

Tab. 7: Frakce přeseťých polymerních prášků, $[\mu\text{m}]$

HDPE	PP
0-40	0-80
40-50	
50-100	
>100	
0-100	0-1000

šek byl vyroben homopolymerací propylenů. Oba prášky byly následně přeseťy za mokra (v lihu). Frakce prášku lze nalézt v Tab. 7. S prací nesouvisející zajímavostí je, že PP prášek byl původně nežádoucím odpadním produktem, protože takto jemný prášek prochází při výrobě přes filtry a ucpává klíčový chladič propylenů, čímž může způsobit velmi nákladnou havárii. Důvodem jeho vzniku byl pravděpodobně vadný katalyzátor.

Takto vyrobený prášek bylo potřeba rozmíchat ve vodě. Jelikož je ale hydrofobní, rozmíchání bylo poněkud komplikovanější. Pilotní pokusy s rozmícháváním PE pudru (nerozseté frakce) ve vodě ukázaly následující vlastnosti prášku.

Pudr sám od sebe na vzduchu nepráší, zůstává pohromadě. I tak je ale doporučeno při práci s ním používat respirátor, který zabrání prudkému vydechování vzduchu a zároveň vdechování prášku do plic. Při nabrání prášku na lžičku se jí relativně pevně drží i po ponoření pod hladinu. Při mechanickém pohybu lžičkou se postupně prášek odděluje od lžičky a zůstává ve vodě. Nesmí se ale míchat prudce, aby nevznikaly kavitační bubliny, které se okamžitě nabalují na prášek a tím znemožňují efektivní nastavení experimentu. Při prudkém míchání se také oddělují velké celky prášku místo postupného rozmíchávání. Ponoření lžičky přes hladinu do vody způsobuje, že část tohoto prášku zůstane na hladině, kde tvoří shluky o velikosti cca 1 mm. Z hladiny se dá prášek popostrčit pod ní, ale tento způsob není moc efektivní (dostane se pod hladinu jen malá část), navíc se na prášek nabalí vzduchová bublina. Takto se tedy rozmíchat ve vodě nedá. Bylo ozkoušeno použití saponátu ke snížení povrchového napětí na hladině. Tento způsob pomáhá ponoření prášku z hladiny do tělesa vody, ale voda zároveň poměrně hodně pění a takto ponořené částice se opět shlukují do větších agregátů. Protřepání vody a částic ve zkumavce nepomáhá jejich uvolnění do vody kvůli vznikajícím vzduchovým bublinám. Pokud je prášek stále na hladině, tak má tendenci se držet spíše rozhraní se stěnou, což komplikuje odvod prášku přelivem (drží se hrany). Zároveň při poklesu hladiny se část prášku drží stěny, není však problém jej sundat proudem vody. Pokud jsou však částice už pod hladi-

nou, tak se na stěnu nenalepují. Pudr samovolně nesedimentuje, naopak při několikahodinovém klidovém stání stoupá k hladině (jde však o dostatečně dlouhou dobu, aby to neovlivňovalo měření). Další vlastností pudru je, že když se vstříkne suspenze vody a prášku rovnou pod hladinu, tak prášek zůstává ve vodě.

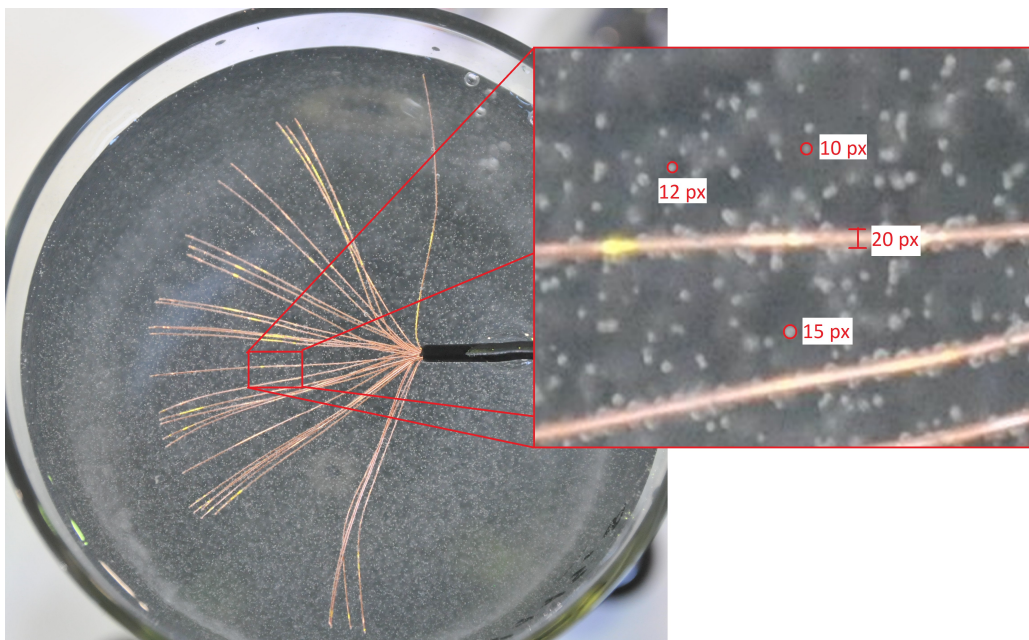
Na základě těchto získaných znalostí bylo navrženo, aby se suspenze voda + polymerní prášek získala nabráním prášku na lžičku, ponořením do vody a **pomalým rozmícháním** tak, aby se částice pomalu oddělovaly od lžičky beze vzniku bublin. Následně **vysátím** suspenze zpod hladiny injekční stříkačkou. Takto je možné použití této suspenze dále v experimentu.

Rozmíchání frakcí 0-1000 μm a 0-100 μm PP prášku nebyl problém, stejně tak frakce 50-100 μm a 40-50 μm PE pudru. Nicméně při rozmíchávání nejmenější frakce, 0-40 μm PE, se polymer nedařilo ve vodě dobře rozmíchat, ihned totiž tvořil velké shluky, které putovaly k hladině. Bohužel tedy tento prášek, ač sliboval nejzajímavější výsledky (kvůli nízké účinnosti kolize částice a bubliny u částic kolem velikosti 1 μm), nebyl v experimentu použit.

5.3 Velikost bubliny

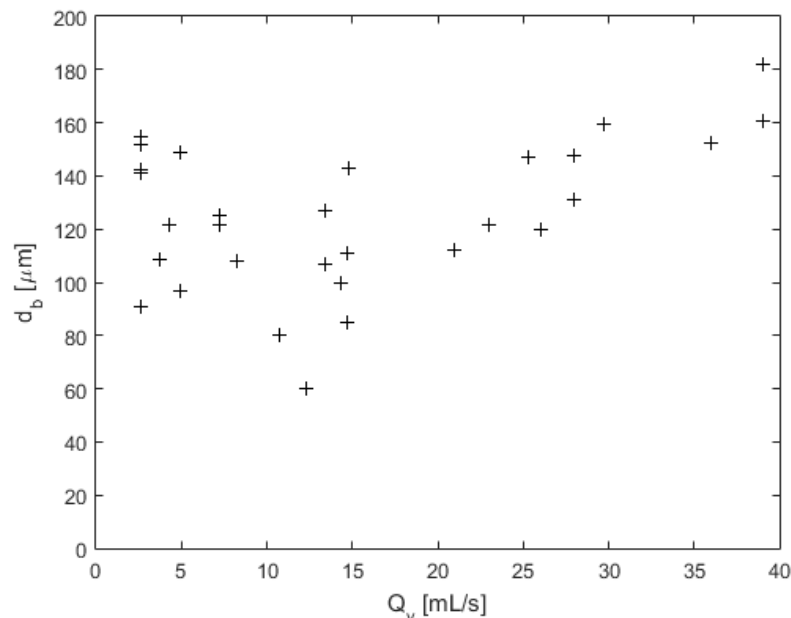
Aby šla účinnost z rovnice (12) vypočítat, je nutné znát velikost bublin podílejících se na procesu. Je přirozené, že se u DAF nikdy nepovede naprosto unifikovat velikost bubliny. Dle [34] se typicky velikost bubliny pohybuje s normálovým rozdělením kolem 75 μm , dle [9] je to při saturačním tlaku 500 kPa (tak jako v našem případě) 62 ± 22 μm . U neoptimalizovaného procesu, jaký je použit v této práci, jde předpokládat, že velikosti bublinek budou vyšší. K dokonalému stanovení velikostní distribuce všech bublin by bylo ideální měření kupř. některými optickými metodami, jako je PDA či PIV. Vzhledem k válcové stěně flotátoru a poměrně špatné viditelnosti mléčné vody bylo ale od tohoto měření upuštěno a bylo rozhodnuto, že orientační stanovení velikosti je dostačující.

Byly pořízeny fotografie plně rozvinuté precipitace bublin na hladině vody. Aby nedocházelo ke zkreslení zakřivením světla při průchodu přes válcovou skleněnou nádobu, byla hladina fotografována shora. K porovnání velikostí byl použit svazek tenkých drátků o známém průměru a snímek byl na něj zaostřen. V potaz byly brány jen zaostřené bubliny, aby nebylo měření velikosti zhačeno perspektivou. Výsledek měření lze vidět na Obr. 14. Zaznačený drátek má průměr 220 μm a na fotografii zaobírá 20 pixelů. Z toho bylo určeno, že 1 pixel na obrázku odpovídá 11 μm . Červenou kružnicí byly vyznačeny některé z nejostřejších bublin, u kterých byl změřen průměr. Z těchto údajů bylo zjištěno, že **největší** bubliny dosahují velikostí od 110 do 170 μm .



Obr. 14: Měření velikosti bublin dle fotografie

Ty nejmenší bubliny ale z fotografie nelze moc dobře rozpoznat. Proto bylo rozhodnuto stanovit velikost bubliny z rychlosti vznosu. Rovnice (11) (Stokesův zákon) využívá k výpočtu rychlosti průměr bubliny. Budeme-li předpokládat neměnné hodnoty viskozity a hustoty vody za teploty vody 20°C a hustotu stoprocentně vlhkého vzduchu, dá se při znalosti rychlosti vznosu bublin dopočítat velikost bubliny. Určit ale rychlost bubliny není při běžném provozu flotátoru jednoduché. Bubliny se pohybují v mračnu, ve kterém je složité najít konkrétní bublinu a sledovat její trajektorii. Proto bylo zvolen následující postup. Nejprve byla komora nastavena na určitý průtok a nechala se hydraulicky stabilizovat. Jakmile byl bublinkový mrak neměnný a celá komora byla naplněna bublinkami, změřil se průtok. Pak byly zavřeny oba ventily pro vstup a výstup. Voda se nechala uklidnit, a jakmile začala být více průsvitná (ale bubliny stále nevypřehaly), byla zvolena bublina, která byla sledována až po její zánik na hladině. Víme-li, že dle Stokesova zákona se rychlost vzestupu po poměrně krátkém čase ustálí na konkrétní hodnotě dané rovnicí (11), dá se jednoduše tato rychlost získat podělením dráhy za čas. Protože je potřeba pouze vertikální složka rychlosti, lze za dráhu považovat vzdálenost hladiny od počátečního bodu - předem nakreslené rysky na válcové nádobě. Výška hladiny a čas byly pro každou bublinu měřeny zvlášť. Výsledky závislosti velikosti bubliny na průtoku saturované vody lze nalézt na Obr. 15.



Obr. 15: Změřená velikost bubliny dle rychlosti vznosu; d_b - průměr bubliny, Q_v - průtok saturované vody

Z přiloženého grafu **nelze usuzovat**, jaká velikost bubliny je očekávatelná při jakém průtoku saturované vody. Důvodem je, že byly selektivně vybírány bubliny, které byly pozorovány, a to až po určitém vyprchání vzduchu z mléčné vody. Nejde tudíž o statisticky nezávislé měření. Nicméně graf je zde uváděn proto, aby si čtenář udělal přibližnou představu o velikosti bublin. Nejmenší bubliny dosahovaly vskutku žádoucích 80 μ m, ale nejčastěji byly nalézány bubliny značně větší, a sice průměrně 128 ± 28 μ m velké. To se shoduje s první metodou určení velikosti bublin. Proto bude v této práci počítáno s výše uvedeným průměrem, tedy **128 μ m**.

Dosadí-li se naměřené rychlosti bublin a jejich velikosti do výpočtu Reynoldsova čísla, vychází, že se Re pohybuje mezi 0,3 a 3,3. Ačkoliv dle některé literatury je Stokesův zákon vhodný pouze pro $Re < 1$ [9] [34], dle jiné publikace je hranice $Re < 2$. [2] Některé zdroje uvádějí ale tuto hranici jako nepevnou a dle aplikace lze počítat s použitelností Stokesova zákona až do $Re < 20$. [7] Bylo tedy rozhodnuto, že i pro lehce vyšší Reynoldsova čísla lze s, pro tyto účely zanedbatelnou, chybou Stokesův zákon pro výpočet velikosti bubliny použít.

5.4 Objemová koncentrace bublin

K určení účinnosti přichycení α_{pb} je třeba znát, kolik bublin se na procesu podílí. Počítání bublinek, ať už ruční či strojové, je vzhledem k jejich množství (dle [34] jich může být až stovky miliónů na litr vody) a neprůhlednosti poněkud složitým, až nemožným úkolem. Proto je mnohem snazší se odkázat na rovnice (7) až (9), které převádějí počet bublin na jejich objemovou koncentraci ve vodě. Objemová koncentrace lze získat výpočtem či měřením. V této práci byly pro porovnání využity oba způsoby.

Výpočet využívá znalosti Henryho rovnice. Ta stanovuje, kolik plynu (zde vzduch) se může rozpustit ve vodě za určitého tlaku. V tomto experimentu je použit saturační tlak 500 kPa. Předpokládá se, že se veškerý (nebo téměř veškerý) vzduch stihne ve vodě rozpustit, jelikož se nechává saturovat minimálně 24 hodin. Pro něj platí v následující rovnici z Henryho zákona hmotnostní podíl rozpuštěného vzduchu $C_2 = 121,25$ mg/L. Pro atmosférický tlak je to $C_1 = 24,25$ mg/L. Hustota stoprocentně vlhkého vzduchu je $\rho_b = 1,19$ kg/m³. Objemová koncentrace vzduchu v saturované vodě Φ_s je tedy:

$$\Phi_s = \frac{C_2 - C_1}{\rho_b} = 8151 \text{ ppm} \quad (18)$$

Tato objemová koncentrace se běžně vyjadřuje v miliontinách (ppm), prakticky je to však obdoba procentuálního zastoupení objemu vzduchu v objemu vody.

Objemová koncentrace v saturované vodě ale nic neříká o objemové koncentraci v kontaktní zóně. Poněvadž je systém průtočný, je třeba vypočítat, kolik vzduchu Q_b se do flotátoru přivádí při průtoku vody Q_v :

$$Q_b = Q_v \cdot \Phi_s \quad (19)$$

Bohužel není v silách teorie zjistit, kolik vzduchu se skutečně uvolní při přívodu vody do kontaktní zóny flotátoru a kolik vzduchu odteče spolu s vodou, aniž by se stihl uvolnit v kontaktní zóně. Pro zjednodušení bude v této práci počítáno s tím, že všechen vzduch v KZ stihne vytvořit bubliny a jeho odtok je tedy nulový. Pokud si čtenář laskavě vzpomene na rovnici (8), je objemová koncentrace stanovena jako poměr objemu bublin v KZ ku objemu vody. Objem bublin V_b je dán jejich přítokem (odtok vzduchu je nulový, jak psáno výše) a jejich rezidenčním časem t . Rezidenční čas je pro jednoduchost brán z vzestupné rychlosti bublin v_b , která je po celou dobu vzhledu konstantní, a dráze bubliny v tomto směru - tudíž vzdálenosti hladiny a vtoku

saturované vody h :

$$V_b = Q_b \cdot t = Q_b \frac{h}{v_b} \quad (20)$$

V místě, kde vstupuje sycená voda do flotátoru, už je válcový průřez KZ neměnný. Dá se tedy počítat s tím, že objem vody V_v je dán objemem válce V_c tvořícího flotátor nezapočítaje objemu bublin:

$$V_v = V_c - V_b = S_c \cdot h - V_b = S_c \cdot h - Q_b \frac{h}{v_b} \quad (21)$$

Objem válce je zde počítán jako jeho průřez S_c násoben výškou hladiny h .

Objemová koncentrace bublin Φ_b v kontaktní zóně flotátoru je tím pádem stanovena takto:

$$\Phi_b = \frac{V_b}{V_v} = \frac{Q_b \frac{h}{v_b}}{S_c \cdot h - Q_b \frac{h}{v_b}} = \frac{Q_b}{S_c \cdot v_b - Q_b} \quad (22)$$

Za průřez válce je brán obsah kruhu o průměru $d_c = 108,5$ mm (průměr flotátoru), za rychlost vznosu je brána rychlost průměrné bubliny z Kap. 5.3. Je potěšující vědět, že se výška hladiny z rovnice vykrátí a není proto parametrem, který je potřeba znát. Je důležité uvědomit si, že odtok vody je roven jejímu přítoku, poněvadž je hladina neměnná. Proto není možné, aby ani při veškerém uvolněním vzduchu z přesycené vody bylo v nádobě větší objemová koncentrace vzduchu, než je dostupná v saturátoru. Touto koncentrací je tudíž objem bublin v KZ zastropován.

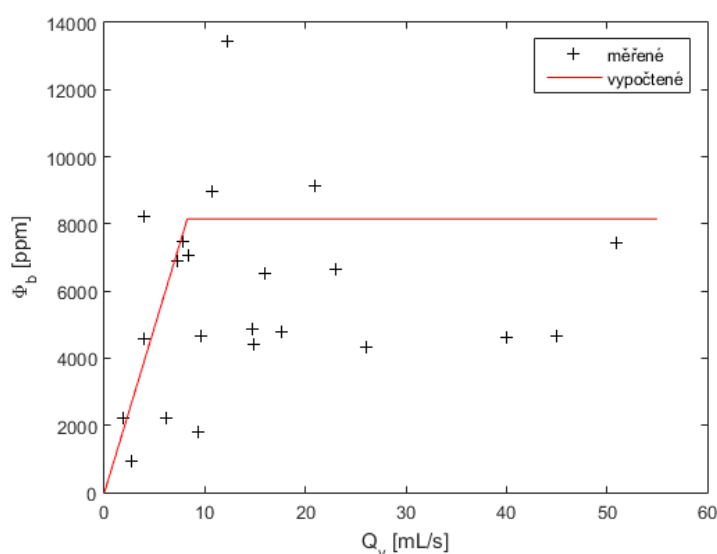
Pro měření tohoto parametru *in situ* byla zvolena metoda rozdílu objemu vody po uvolnění veškerého vzduchu, který je k dispozici. Zde je využita rovnice (8). Bohužel použití úzké volumetrické zkumavky nebyl objemový rozdíl velmi znatelný a použití většího válce zase bylo vyloučeno kvůli jeho rozměru - jednoduše se do flotační komory nevešel. Proto bylo využito samotného flotátoru. Na sklo byla narýsovaná ryska, podle které se následně měřila výška hladiny. Celkový objem flotátoru zahrnuje válcovou oblast mezi ryskou a hladinou a objem spodní výpusti V_{sv} . Ten nelze geometricky jednoduše spočítat, poněvadž obsahuje sklopené dno pod neznámým úhlem a několik tvarových záhybů. Z tohoto důvodu byl jednoduše změřen objem vody této spodní výpusti od rysky po výtokový otvor pomocí odměrného válce. Objemová koncentrace bublin je tedy stanovena následovně:

$$\Phi_b = \frac{V_1 - V_2}{V_2} = \frac{S_c \cdot (h_1 - h_2)}{S_c \cdot h_2 + V_{sv}} = \frac{h_1 - h_2}{h_2 + \frac{V_{sv}}{S_c}} \quad (23)$$

Výsledky tohoto měření lze vidět na Obr. 16. Bohužel data nevykazují žádný viditelný trend. Po bližším přezkoumání metody bylo zjištěno, že při běžné

5. ÚČINNOST PŘICHYCENÍ ČÁSTICE K BUBLINĚ

chybě měření, polovině nejmenšího dílku - tedy půl milimetru, se objemová koncentrace vzduchu pohybuje kolem střední hodnoty s odchylkou až 70 % původní hodnoty. V praxi tedy při naměřených 7000 ppm se reálně hodnota mohla pohybovat mezi 2000 až 11 000 ppm. To je samozřejmě nepřijatelná odchylka, takové měření je téměř bezcenné. I přes množství měřených bodů nelze usuzovat, že by došlo ke statistické redukci odchylky, poněvadž panuje předpoklad, že je objemová koncentrace vzduchu silně závislá na průtoku saturované vody.



Obr. 16: Měření objemové koncentrace bublin pomocí rozdílu hladin ve flotátoru; Φ_b - objemová koncentrace bublin, Q_v - průtok saturované vody, červeně - teoretická Φ_b dle rovnice (22)

V rámci zkvalitnění těchto dat bylo přistoupeno k měření stejnou metodou, ale se zúženým hrdlem. Při použití hrdla s menším průřezem se zvětší rozdíl mezi výškami hladin při stejném rozdílu objemů. K tomu bylo využito Erlenmeyerovy baňky, která se do flotátoru vejde. Jmenovitý objem této baňky je 250 mL, tedy při běžném $\Phi_b=8000$ ppm bylo možné očekávat objemový rozdíl 2 mL. Bohužel ani toto nevedlo ke zlepšení měřených dat, a to sice z toho důvodu, že takto malý rozdíl objemu se na hrdle o průměru 2 cm sotva projevil.

Tento problém byl následně řešen sestrojením nového přípravku. Z kulantiny bylo vyhotoveno víko, do jehož středu se připevnila dlouhá průhledná trubice o vnitřním průměru 8 mm. Cílem bylo naplnit trubici při provozu flotátoru vodou a po jeho zastavení na úzkém průřezu pozorovat velké rozdíly

výšky hladiny při malých rozdílech objemu způsobených vyprcháním bublin. Víko lze vidět na Obr. 17a. Bohužel ani při použití tohoto přípravku se nedařilo dostat odpovídající data. Problémem bylo zachytávání bublin zespodu, poněvadž vnitřní strana víka byla vodorovná. Po čase tedy bublina vytvořila novou hladinu, přes kterou voda nemohla protékat do trubice. Těto bubliny se nebylo možné zbavit.



(a) Víko



(b) Trychtýř

Obr. 17: Přípravky použité k měření objemové koncentrace bublin

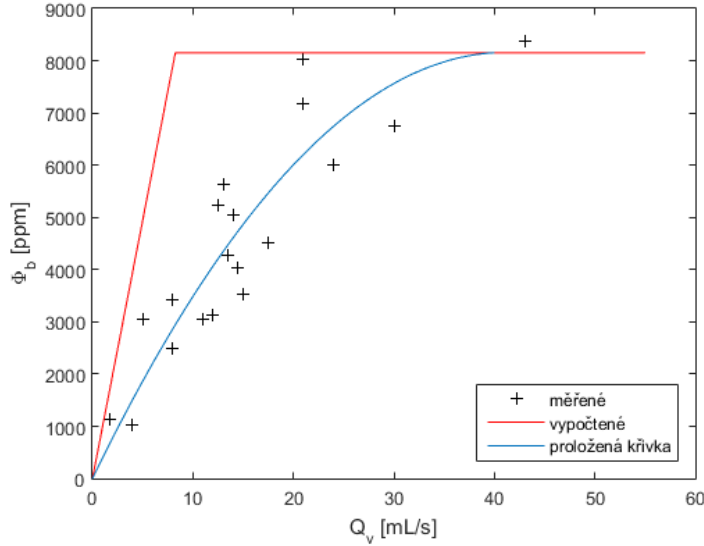
Z tohoto důvodu bylo přistoupeno k vytvoření improvizované konstrukce. Základ byl stejný jako u víka - průtok vody do úzké trubice - ale místo víka byl k skleněnému válci silikonem napevno přilepen upravený trychtýř. Ten nabídl dostatečný sklon, po kterém bubliny sklouzávaly rovnou do trubice. Bylo jim dopomáháno mírným poklepem na stěny trychtýře. Zařízení lze vidět na Obr. 17b.

Toto řešení přineslo kýžený výsledek. Rozdíly hladin se pohybovaly mezi 5 až 40 cm (oproti 2 mm u původního řešení značný rozdíl), což dostatečně eliminovalo měřicí chybu. Naměřené body lze vidět na Obr. 18. Pro užití ve výpočtu účinnosti přichycení částice k bublině byly naměřené body proloženy kvadratickou křivkou procházející nulou pomocí metody nejmenších čtverců. Funkce popisující objemovou koncentraci bublin je dána rovnicí:

$$\Phi_b = -4,8251 \cdot Q_v^2 + 396,8 \cdot Q_v \quad (24)$$

5. ÚČINNOST PŘICHYCENÍ ČÁSTICE K BUBLINĚ

Takto vypočtená koncentrace bublin byla dále používána při zjišťování účinnosti přichycení.



Obr. 18: Objemová koncentrace bublin ve flotátoru; Φ_b - objemová koncentrace bublin, Q_v - průtok saturované vody, červeně - teoretická Φ_b dle rovnice (22), modře - funkce prokládající body dle rovnice (24)

Autor práce si je vědom, že proložení kvadratickou křivkou není úplně vhodným prostředkem k vyjádření chování precipitace bublin ve flotátoru. Důvodem je fyzikální nepodloženost užití právě kvadratické funkce a z toho plynoucí chybovost v predikci hodnot, hlavně za maximem této kvadratické funkce. Teoreticky je množství bublin ve vodě zastropováno celkovým množstvím uvolněného vzduchu ze saturované vody, zatímco kvadratická funkce (24) po dosažení maxima při průtoku $Q_v = 41,1$ mL/s, tj. $\Phi_b = 8158$ ppm, klesá až do záporných hodnot. Odvodit množství odtékajícího vzduchu rozpustěného ve vodě a následně změřené body proložit vhodnou křivkou je ale za hranicemi rozsahu této práce. Bylo tedy rozhodnuto se spokojit s křivkou, která alespoň zdánlivě dobře popisuje chování flotátoru.

5.5 Počet částic

Měření bylo navrženo tak, aby vycházelo ze znalosti rovnice (12). Když tuto rovnici přeformujeme, abychom dostali vztah pro výpočet α_{pb} , získáme:

$$\alpha_{pb} = -\frac{12 \cdot \mu_v}{\eta_T \cdot g \cdot (\rho_v - \rho_b) \cdot d_b \cdot \Phi_b \cdot t_{kz}} \ln \left(\frac{n_{p,e}}{n_{p,i}} \right) \quad (25)$$

Právě poslední člen rovnice, poměr počtu částic před a po působení procesu, je předmětem této podkapitoly.

Předpokládáme-li stejnou hustotu materiálu částic na vstupu i výstupu (není důvod si myslet opak), a stejný průměrný objem částice, pak poměr počtu částic se rovná poměru jejich hmotností m :

$$\frac{n_{p,e}}{n_{p,i}} = \frac{m_{p,e}}{m_{p,i}} \quad (26)$$

Bylo tedy rozhodnuto měřit hmotnosti částic. Předpokladem byla ochota částic se držet hladiny, jakmile se na ni dostanou. Jde tedy vzít částice z hladiny, o kterých můžeme říci, že to jsou právě ty, které proces zdárně vyčistil. Zbytek částic, tedy ty, které zůstaly v celém tělese vody, jsou ty procesem flotace nedotčené. Na základě tohoto poznatku byl stanoven postup měření hmotnosti: po kompletně ukončené flotaci se lžičkou nabere voda s částicemi z hladiny, která se nechá přefiltrovat přes filtrační papír pro kvalitativní analýzu KA 0 (tedy velikost póru $4\text{ }\mu\text{m}$). Tento papír nabízí ultra rychlou filtraci přes poměrně velkou velikost póru. To ale není na škodu, neboť se částice menší než $4\text{ }\mu\text{m}$ na filtru nezachytí a měření je tedy v užším pásu velikosti částic - nedochází ke zkreslení výpočtu účinnosti kolize částice s bublinou η_T , kterážto je na velikosti částice přímo závislá.

Jakmile je tato fáze dokončena, nechá se přes druhý filtrační papír překapat celý zbytek nádoby (cca 2 L). Tyto dva filtry se pak uzavřely kancelářskými sponkami, aby nedošlo k úniku částic, a nechaly se vysušit v troubě při teplotě 80°C , aby se z nich vypařila přebytečná vlhkost. Vysušené filtry se zvážily a rozdíl hmotnosti oproti prázdnému papírovému filtru stanovil hmotnostní koncentraci částic v obou případech.

Problém nastal už při pilotním vážení vysušeného filtru s testovací (nepřesnou) frakcí. Kvůli nízké hustotě PP a relativně malému počtu částic (řádově desítky) nebyla váha schopná rozlišit hmotnostní rozdíl před a po použití filtru - neboli výsledná hmotnost částic se rovnala nule. Dodatečně k tomuto nezdaru, filtrace zbytku nádoby trvala přes dvě hodiny, byla tedy poněkud časově náročnější.

Proto bylo přistoupeno k jiné metodě detekce částic ve vodě. V úvahu byl vzat předpoklad, že částice jsou po vpuštění do kontaktní zóny rozmístěny rovnoměrně a tato rovnoměrnost je zachována i po čistícím procesu, neboť bubliny prochází celým objemem flotátoru ve stejném množství i velikosti. Pokud se tedy spočítají částice na jednom konkrétním místě před a po procesu, dají se tato čísla dát do poměru, který je roven i poměru všech částic v celém objemu. Byla zvolena optická metoda, tudíž byly částice počítány jednotlivě. Pro lepší viditelnost a rozpoznatelnost částic bylo rozhodnuto k použití laserové roviny. Metoda je tedy blízká PIV (*Particle Image Veloci-*

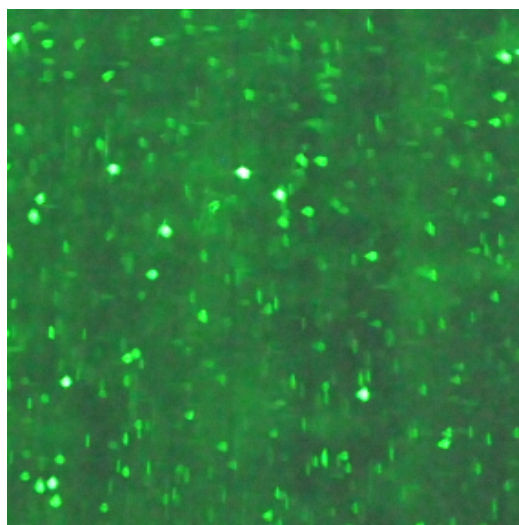
5. ÚČINNOST PŘICHYCENÍ ČÁSTICE K BUBLINĚ

metry, integrální laserová anemometrie) s tím rozdílem, že v tomto případě není důležité znát rychlostní pole, takže částice zde neslouží k vizualizaci proudění. Experiment probíhá v trochu jiném pořadí, než bylo zamýšleno u váhové metody. Suspenze vody a prášku se do obyčejnou vodou naplněné nádoby vpouští **před** začátkem experimentu. Osvětlené částice byly po vyplavení největších celků na hladinu (zhruba 20 s) vyfotografovány několika snímky. Pak byla do nádoby puštěna saturovaná voda se současným otevřením dolní výpusti. Bylo důležité, aby nastavení stejného průtoku dovnitř a ven trvalo co nejkratší dobu. Zatímco u váhové metody na tomto čase nastavování nezáleželo, poněvadž proces byl měřen až po nastavení a injektáži suspenze, v této metodě dochází k čištění suspenze již při nastavování průtoků. Aby byl tedy výpočet co nejpřesnější, měl by být průtok saturované vody po celou dobu procesu co nejstálější. Časomíra je spuštěna již při otevření ventilu saturované vody. Po uplynutí stanovené doby, konkrétně jedné minutě, se oba ventily zavřely, voda se nechala uklidnit a znovu se několika snímky vyfotografovaly laserem osvětlené částice. Voda po zavření ventilů stále vylučovala bubliny vzduchu, a to po dobu 40 s až 1 min a 50 s, a to v závislosti na předchozím průtoku saturované vody.

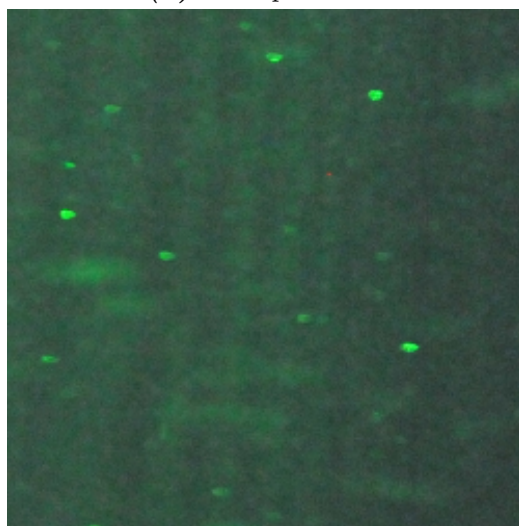
Laserová rovina je tvořena obyčejným laserovým ukazovátkem, které je upraveno na permanentní napájení bateriemi. Laser z ukazovátka prochází přes skleněný váleček, který světlo rozptyluje do roviny. Tato rovina svítí do flotátoru shora, aby se zabránilo lomu světla při průchodu skleněným válcem. Jelikož světelná rovina osvětluje jen malou část celého válce, jsou viditelné jen některé částice. Aby se zamezilo zkreslení měření nestacionárním prouděním ve válci, muselo být vyfoceno několik snímků, které se pak dále statisticky vyhodnocovaly. K fotografování byl použit digitální fotoaparát s následujícím nastavením: citlivost čipu 3200, čas uzávěrky 1/30 s a clonové číslo 4.

Při nahrání fotografií do počítače byla snímkům invertována barevná škála, protože byly částice lépe viditelné jako černé na růžovém poli místo zelených na poli tmavě zeleném. Zvolilo se vždy stejné čtvercové okno o velikosti 1500×1500 px, dále rozdělené na 9 stejných polí. V těchto čítacích polích byly částice sčítány. Zatímco u fotografií pořízených **po** čištění flotací byl počet částic poměrně nízký a jejich výskyt v čítacích polích nerovnoměrný, tak u fotografií pořízených **před** čištěním je výskyt částic na fotografii pravidelný. Toho bylo využito ve zjednodušení sčítání částic. Bylo zjištěno, že pokud se místo sčítání všech částic ve všech devíti polích sčítají jen částice v poli prvním, prostředním a posledním, a tato suma se dále vynásobí třemi, tak vychází téměř stejné číslo jako u sčítání všech částic. Chyba těchto dvou počtů byla u prvních 10 snímků menší než 5 %, proto bylo rozhodnuto sčítat částice u snímků před flotací právě tímto způsobem. Ze sčítání byla odňata

vlákna, která se do flotátoru dostala kontaminací z oblečení, a bubliny, které byly poznat dle rychlého vzestupu - v obrazu zanechávaly dlouhou svislou čáru. Příklady fotografií částic osvětlených laserem před procesem a po něm lze vidět na Obr. 19. Jak už bylo psáno výše, měřítko fotografií je zkresleno průchodem světla přes válcovou nádobou flotátoru. Pro čtenářovu představu zachycují čtvercové snímky na Obr. 19 plochu o délce strany cca 5 cm.



(a) Před procesem



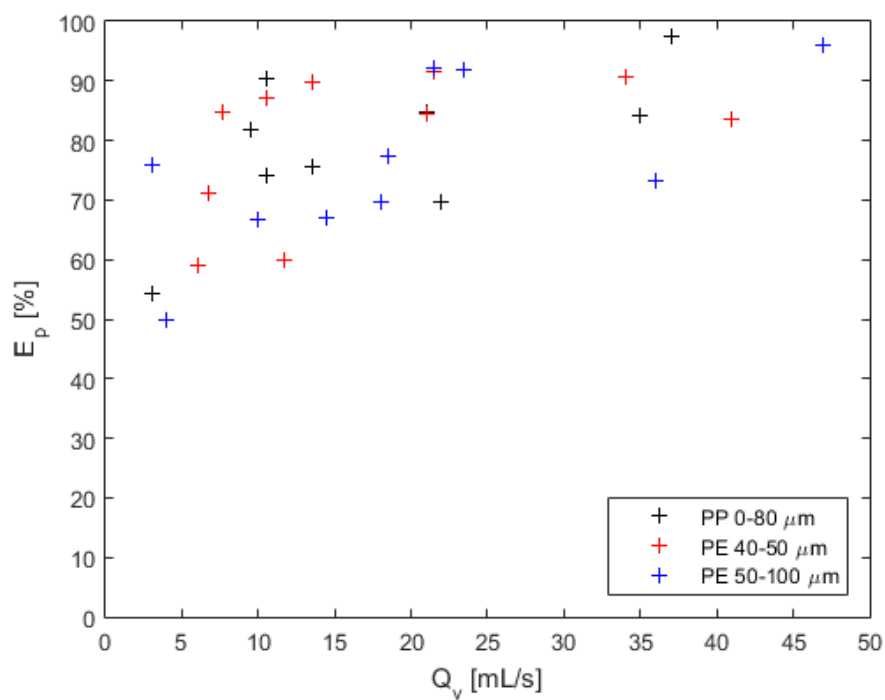
(b) Po procesu

Obr. 19: Ukázka snímků částic

Takto bylo naměřeno pro každou ze tří suspenzí 10 bodů pro různé průtoky saturované vody. Jelikož se rozpuštěný vzduch uvolňoval pro každý prů-

5. ÚČINNOST PŘICHYCENÍ ČÁSTICE K BUBLINĚ

tok i po zastavení procesu jinak dlouho, nejsou samotná data o poměru částic před a po flotaci relevantní. Nicméně alespoň pro srovnání lze efektivitu čištění nalézt na Obr. 20.



Obr. 20: Efektivita odstranění částic flotátorem; E_p - účinnost kontaktní zóny, Q_v - průtok saturované vody

6 Výsledky

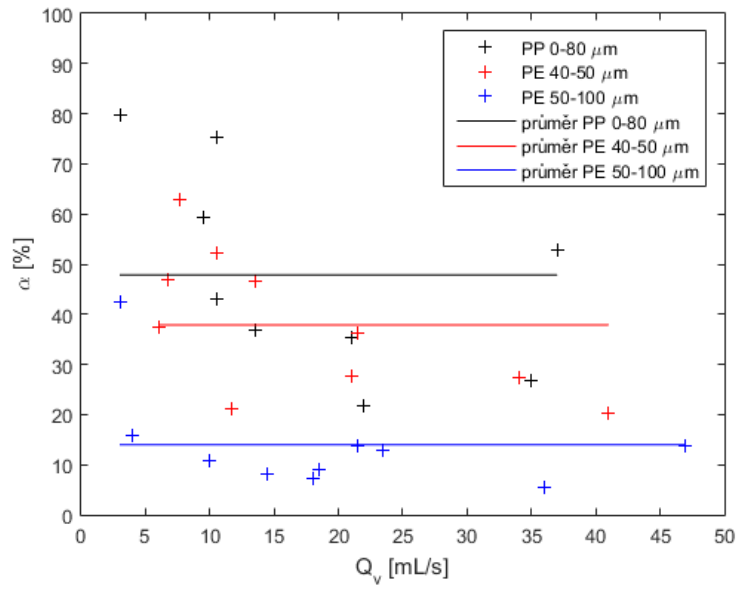
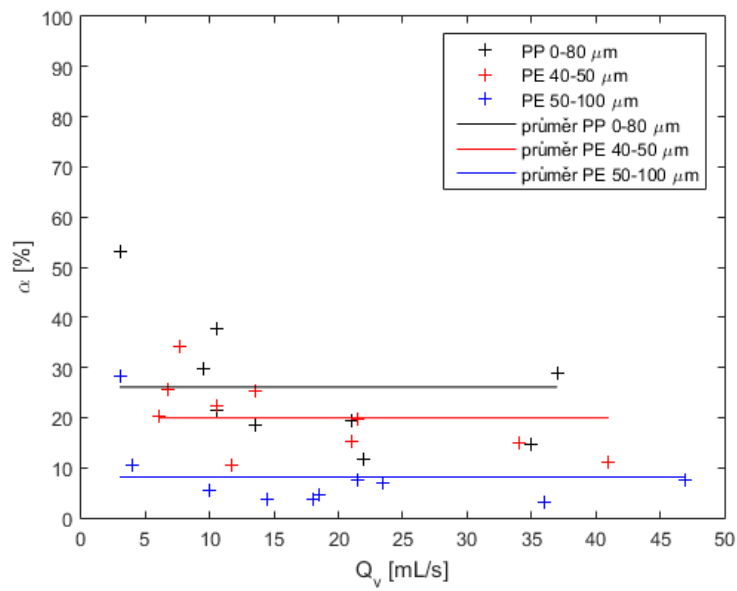
V tento moment byly k dispozici všechny proměnné vyskytující se v rovnici (12), potažmo v rovnici (25), aby bylo možné dopočítat hodnotu α_{pb} pro PP a PE. Pro jednotlivé průtoky saturované vody byly dosazeny údaje pro velikost bubliny d_b z Kap. 5.3 a objemovou koncentraci bublin Φ_b z Kap. 5.4. Počet částic $n_{p,i}$ a $n_{p,e}$ byl vzat z Kap. 5.5. Co se týče velikosti částic, tak pro každou frakci bylo využito středních hodnot intervalů, tedy pro interval PP 0-80 μm to bylo 40 μm , pro PE 40-50 μm to bylo 45 μm a pro PE 50-100 μm to bylo 75 μm . Ostatní koeficienty použité k výpočtu účinnosti přichycení částice k bublině α_{pb} jsou k nalezení v Tab. 8. Pro koeficienty vody byly zvoleny hodnoty odpovídající vodě při 20°C a nadmořské výšce 300 m n. m.

Tab. 8: Koeficienty použité k výpočtu účinnosti přichycení částice k bublině

Veličina	Hodnota	
g	9,81	m/s^2
ρ_{PP}	830	kg/m^3
ρ_{PE}	974	kg/m^3
ρ_v	998	kg/m^3
ρ_b	1,19	kg/m^3
k_B	$1,38064852 \cdot 10^{-23}$	J/K
T	293	K

Největší problém nastal při dosazování času. Literatura hovoří o tom, že čas t_{kz} je čas, po který se částice nachází v kontaktní zóně. Dá se předpokládat, že tento čas znamená dobu, při které se částice aktivně stýkají s bublinami. Ačkoliv při experimentu byla saturovaná voda do flotátoru pouštěna přesně jednu minutu, bubliny se uvolňovaly z vody delší čas v závislosti na předchozím průtoku saturované vody. Naštěstí byly tyto časy zaznamenány v průběhu experimentu, takže byly pak následně k dispozici při výpočtu. Takto vypočítaná α_{pb} je na Obr. 21a a 21b. Rozdíl mezi použitým časem 60 s a časem plného kontaktu částic s bublinami je na těchto grafech více než zřetelný. Jelikož by α_{pb} měla být ideálně pro všechny měřené body u jednoho materiálu stejná, bylo za rozhodovací prostředek použita velikost směrodatné odchylky. V Tab. 9 lze nalézt jednotlivé průměry účinnosti α_{pb} a jejich směrodatné odchylky. Poněvadž jsou u případu, kde se počítá s možností kontaktu částic a bublin i po vypnutí přívodu vody, téměř dvojnásobně nižší odchylky, než u případu použití za čas $t_{kz} = 60$ s, byla po dlouhém uvážení vzata v potaz tedy ta situace, kde $t_{kz} = f(Q_v)$.

V ideálním případě by měly pro všechny průtoky vycházet u jednoho materiálu stejné účinnosti α_{pb} . Praxe je samozřejmě o něco složitější. Na gra-

(a) $t = 60$ s(b) $t = f(Q_v)$ **Obr. 21:** Grafy účinnosti přichycení částice k bublině

Tab. 9: Průměrná účinnost přichycení částice k bublině α_{pb} a její směrodatná odchylka s

Materiál a frakce	$t_{kz} = 60 \text{ s}$		$t_{kz} = f(Q_v)$	
	$\alpha_{pb} [\%]$	$s [\%]$	$\alpha_{pb} [\%]$	$s [\%]$
PP 0-80 μm	47,86	$\pm 20,45$	37,64	$\pm 12,95$
PE 40-50 μm	37,88	$\pm 14,07$	19,95	$\pm 7,35$
PE 50-100 μm	13,99	$\pm 10,57$	8,14	$\pm 7,47$

fech lze vidět dvojí zkrslení. První zkrslení je viditelný nárůst účinnosti α_{pb} u nižších průtoků. Jelikož se tato změna týká všech tří testovacích suspenzí, je nasnadě myslet si, že se problém netýká výpočtů směsí, ale chybně stanoveného parametru procesu. Z rovnice (25) jsou jedinými parametry, které závisí na průtoku saturované vody, tyto veličiny: čas v kontaktní zóně t_{kz} , objemová koncentrace bublin Φ_b a velikost bubliny d_b . U prvních dvou parametrů bylo se změnou v závislosti na průtoku vody počítáno, jak je vidět o něco výše pro čas t_{kz} , a v Kap. 5.4 pro objemovou koncentraci Φ_b . Nopak u velikosti bubliny byl vliv průtoku zanedbán a byla brána průměrná hodnota $d_b = 128 \mu\text{m}$. Pokud by tedy velikostní rozložení bublin skutečně na průtoku saturované vody záviselo, tak zde existuje hypotéza, že by došlo i k „narovnání“ změřených α_{pb} u nižších průtoků. Měření velikosti bubliny je tedy rozhodně parametrem, který by měl být prošetřen hlouběji. Další varianta je, že u nižších průtoků dochází k nějakému nepředpokládanému hydraulickému jevu ve flotační komoře. Proudění ve flotátoru může ovlivňovat výsledky účinnosti oběma směry, příznivě i nepříznivě. Taková možnost by šla vyloučit či potvrdit kupř. použitím CFD výpočtu.

Druhým zkrslením je rozdíl mezi frakcemi stejného materiálu. Jelikož lze u jednoho materiálu (PE) vidět u dvou frakcí znatelný rozdíl této účinnosti α_{pb} , lze předpokládat, že u výpočtu účinnosti kolize η_T nastala chyba. To je totiž jediný parametr, který se v rovnici (25) mění. V něm je konkrétněji problém ve velikosti částice. Pro frakci 40-50 μm je střed intervalu blízko oběma hodnotám, ale pásmo frakce 50-100 μm je jednoduše příliš široké. Průměr těchto hodnot zřejmě není dostatečně reprezentativní pro výpočet. Dalším problémem je ovšem nedostatečná kontrola nad naprostým rozmícháním částic v objemu vody. Částice tvořily pod vodou větší agregáty, což je dáno jejich hydrofobií. Okem ani fotoaparátem nebyla možnost zjistit, zda-li nejsou například dvě či více částic spojeny dohromady. Ačkoliv bylo při počítání částic vždy vyčkáno, než ty největší celky samovolně vyplují na povrch, nebylo možné zabránit spojování některých částíček. To samozřejmě silně zkrsluje celý výpočet. Jen pro představu, zatímco pro PP o velikosti 40 μm

vychází efektivita kolize $\eta_T = 14$ %, pro agregát o trojnásobném průměru (na PIV stále nepozorovatelný rozdíl) už je tato účinnost η_T stoprocentní. Tato změna se projeví na poklesu účinnosti přichycení α_{pb} z původních 38 % na nyníjší 3,65 %, změna je tedy až desetinásobná.

To samozřejmě poněkud komplikuje spolehlivost tohoto výpočtu. Vezmou-li se v potaz všechny chyby, ke kterým potenciálně mohlo dojít během celého experimentu, nutně vychází, že je účinnost přichycení částice k bublině veličinou hodnotově poněkud vágní. Pozorný čtenář si ale jistě vzpomene na Kap. 4, kde bylo řečeno, že tento parametr je těžko zjištělný a že se α_{pb} pohybuje u žádné koagulace částic kolem 1 %, u koagulace špatné je to 10 % a u dobré koagulace až 50 %. Ve srovnání s výsledky, jaké nám nabídl experiment, jsou tato čísla alespoň částečně vypovídající. Ačkoliv se hodnoty α_{pb} mohou pohybovat v celkem velkém rozmezí, v tuto chvíli je dostačující alespoň obecný pohled na věc. Výsledky získané pokusem popsáním v této práci se pohybují v nižších desítkách procent. Lze tedy usuzovat, že se mikroplasty chovají jako jiné částice nacházející se ve vodě. Nicméně zatímco u jiných částic je přilnavost k bublinám vlastností závislou na elektrickém náboji, u mikroplastů s poměrně nízkým zeta potenciálem by mohlo jít spíše o vlastnost způsobenou jejich hydrofobií. U prvního případu je věc kontrolovatelná koagulací. U druhého případu lze do procesu zasahovat flotačními činidly, které snižují smáčivost daného materiálu. Příklad takové praxe uvádí např. [33], kde se popisuje použití takového činidla k zlepšení flotovatelnosti konkrétního plastu. Nicméně jak je obecně známo, pravda nebývá nikdy jednoduchá. Kdyby totiž závisela u plastů účinnost přichycení pouze na míře smáčivosti, byla by účinnost α_{pb} **větší** u PP oproti PE. V Kap. 3 totiž vychází hydrofobněji právě PP. Nicméně je třeba vzít v potaz i chybu vzniklou při měření smáčivosti. Oba plasty mají k sobě co do hydrofobie velmi blízko a po započítání směrodatné odchylky se jejich pole překrývají - reálně tedy může nastat situace, kdy je kontaktní úhel PE menší než u PP. Tento rozdíl není patrný u výsledků účinnosti. Svou úlohu navíc mohl hrát i fakt, že PE prášek byl již delší dobu naoxidován, čímž se zlepšila jeho přilnavost k bublinám.

V konvenčním flotačním procesu, kde jsou klasické hodnoty velikosti bubliny $d_b = 60$ μm , objemová koncentrace bublin $\Phi_b = 8000$ ppm a čas v kontaktní zóně $t_{kz} = 3$ min., by plastové částice o zde zjištěné účinnosti polyethylenu $\alpha_{pb,PE} = 20$ % a polypropylenu $\alpha_{pb,PP} = 38$ % dosahovaly min. 80% účinnosti odstranění částic při velikosti minimálně 16 μm , u PP by velikost částice byla dokonce menší. Pro částice o velikosti kolem 1 μm je ale flotační účinnost odstranění stále malá. U desetkrát menších částic už je účinnost opět stoprocentní. Tvar účinnostní křivky je pro připomenutí k nalezení v Kap. 4 v Obr. 11 a 12.

Závěr

Mikroplasty jsou vzrůstajícím problémem, se kterým se setkáváme. Exponenciálně se zvyšuje jejich výskyt v životním prostředí a nejpravděpodobněji tomu tak ještě několik desítek let bude. Je to způsobeno výrobou nových plastových výrobků, které posléze degradují na menší částice, hromaděním starého plastového odpadu v prostředí a nemožností rozložitelnosti. V přírodě se vyskytují ve formě kuliček, fragmentů a vláken. Kvůli koloběhu vody velká část mikro- a nanoplastů končí v akvatických ekosystémech (řekách, stojatých vodách a oceánech). Mikroplasty jsou lehkými, hydrofobními částicemi bez výrazného elektrického náboje. Jejich vlastnosti silně závisí na použitých aditivech či ostatních materiálech použitých v kompozitech.

Jejich nebezpečí není ještě zcela odhaleno; předpokládá se, že spočívá ve třech formách. Můžou škodit mechanicky, kdy blokuji trávicí trakt živočichů. Mohou být chemicky škodlivé, pokud obsahují toxické aditivum nebo rezidua původních monomerů. Také na sebe vážou těžké kovy a POP. Za třetí mohou obrůstat biofilmy a přenášet tak kupř. bakteriální kolonie mezi jednotlivými ekosystémy.

V případě, že se lidstvo rozhodne s mikroplasty nějak nakládat, bude potřeba důkladně znát možnosti jejich odstranění. Mezi konvenční metody běžně používané ve stávajících úpravárnách vody a čističkách odpadních vod patří i takové, které jsou vhodné pro odstraňování MP. Slibnými aktéry jsou např. adsorpce na aktivované uhlí nebo membránová filtrace. Metodou dosud důkladně neprozkoumanou je flotace. Flotace nabízí slibný výsledek při práci s lehkými a hydrofobními částicemi, jelikož je založena na vznosu nečistot k hladině za pomoci přilnutí ke vzduchovým bublinám. Protože MP jsou lehké i hydrofobní, jeví se flotace jako vhodný prostředek k dosažení dobré efektivity odstranění mikroplastických částic. Odborná literatura však zatím nedokázala najít stoprocentní odpověď na to, zda-li je flotace metodou vhodnou. Tato práce se snaží přiblížit k lepšímu porozumění tomuto procesu a jeho vlivu na odstraňování MP. Jako druh flotace byla zvolena široce využívaná flotace rozpuštěným vzduchem, neboli DAF.

Poněvadž byla hydrofobie plastů pouze obecně přijímaným faktem, bylo rozhodnuto tento jev blíže prozkoumat. V Kap. 3 byl pro 8 různých plastů změřen kontaktní úhel s vodou, který by mohl být vodítkem k pochopení přilnavosti bublin k částicím ve flotačním procesu. Pro všechny polymery vycházely velmi podobné hodnoty kontaktního úhlu - kolem 90°. Tradiční definice smáčivosti hovoří o hydrofobních materiálech tak, že jejich kontaktní úhel je větší než 90°. Podle této definice by plasty byly hraničními a mnohdy i hydrofilními, nikoliv hydrofobními. Výsledek nabízí spíše porovnání s jinými materiály. Mezi těmi je 90° skutečně poměrně vysoká hodnota, a proto se

testované polymery dají za hydrofobní považovat.

V práci následoval matematický popis flotace. Jako každý jiný proces, i flotace lze s dostatečným matematickým aparátem modelovat. Tím se získá povědomí o funkci a závislosti na různých faktorech a možnost predikovat chování procesu za určitých podmínek. Do modelu byl začleněn vliv mikroplastů na chod flotace. Bylo určeno, že jediným neznámým parametrem, který se týká MP, je účinnost přichycení částice k bublině α_{pb} , tedy šance, že se po kolizi částice a bubliny jedna k druhé neoddělitelně přichytí. Tento parametr se většinou zjišťuje empiricky, a tak k němu bylo přistupováno i v diplomové práci.

Byl navržen experiment, který měl dopomoci k získání hodnoty α_{pb} . Do nově sestrojené flotační komory byla vháněna vzduchem přesycená voda, která v kontaktní zóně umožnila precipitaci jemných bublin, neboli tzv. mléčné vody. Do flotátoru byla zároveň vpuštěna suspenze vody a předem definovaného prášku. V experimentu bylo stanoveno procentuální odstranění částic z vody. To se v některých případech vyšplhalo až téměř ke 100 %. Za pomoci ostatních veličin potřebných k výpočtu uvedenému v Kap. 4 se vypočítala výše uvedená účinnost přichycení částice k bublině. Veličiny k tomu potřebné byly na flotátoru rovněž změřeny, a to více metodami, aby se výsledek přiblížil k co nejpřesnější hodnotě.

Bohužel vlivem měřících chyb, nedostatečně definovaných parametrů a ne plně profesionálních měřících zařízení se nepodařilo účinnost přichycení stanovit natolik přesně, aby se s ní dalo s naprostou jistotou počítat. I tak ale účinnost vycházela obecně v předpokládaných hodnotách. U obou použitých plastů se pohybovala v nižších desítkách procent. To stačí k prvnímu odhadu výkonnosti flotátoru.

Důležitým závěrem je hlavně fakt, že se flotace osvědčila jako metoda odstraňování plastových částic z vody. Pravda, slepým místem flotace je stále oblast kolem 1 μm velikosti částic. Tyto částice prochází procesem nedotknuty. Naopak dobře by flotace měla reagovat na úplně nejmenší částice, nanoplasty, které se nedaří odstranit např. mikrofiltrací či adsorbováním na GAC. Tento jev se ale nepodařilo ověřit kvůli velmi malým velikostem a z toho plynoucí složité detekce.

Co se týče dalšího posunu ve výzkumu, bylo by vhodné dále zpřesnit zjištěné hodnoty účinnosti přichycení. Parametrem nejvíce nepřesným byla velikost bubliny ve flotátoru. Ta by se dala lépe určit např. systémem PDA. Také vliv hydrofobie na tuto účinnost nebyl dostatečně prokázán. Na vině jsou zejména špatně změřené kontaktní úhly. I přes tyto nedostatky práce dokázala nabídnout nový úhel pohledu na flotaci jakožto vhodný proces pro odstraňování MP.

Seznam zkratek a symbolů

CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i> , výpočtové modelování proudění
ČOV	Čistička odpadních vod
DAF	<i>Dissolved Air Flotation</i> , flotace rozpuštěným vzduchem
ENP	Energetická náročnost procesu
GAC	<i>Granular Activated Carbon</i> , granulované aktivované uhlí
GPGP	<i>Great Pacific Garbage Patch</i> , Velká tichomořská odpadková skvrna
HDPE	<i>High-density polyethylen</i> , vysokohustotní polyethylen
KZ	Kontaktní zóna
LDPE	<i>Low-density polyethylen</i> , nízkohustotní polyethylen
MF	Mikrofiltrace
MP	Mikroplasty
NF	Nanofiltrace
PA12	Nylon
PAC	<i>Powdered Activated Carbon</i> , práškové aktivované uhlí
PAH	Polyaromatické uhlovodíky
PAM	Polyakrylamid
PBA	Polybutyl akrylát
PBDE	Polybromované difenylethery
PCB	Polychlorované bifenyly
PDA	<i>Phase Doppler Anemometry</i> , fázová Dopplerovská anemometrie
PE	Polyethylen

PES	Polyester
PET	Polyethylentereftalát
PFR	<i>Plug Flow Reactor</i> , pístový model reaktoru
PIV	<i>Particle Image Velocimetry</i> , integrální laserová anemometrie
PLA	Polylaktid
PMMA	Polymethylmethakrylát, triv. plexisklo
POP	<i>Persistent Organic Pollutants</i> , perzistentní organické látky
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PTT	Polytrimethylentereftalát
PVC	Polyvinylchlorid
RO	Reverzní osmóza
UF	Ultrafiltrace
ÚV	Úprava vody
WHO	<i>World Health Organization</i> , Světová zdravotnická organizace
A_b	Průřez bubliny, [m ²]
C_1	Koncentrace vzduchu před procesem, [kg/m ³]
C_2	Koncentrace vzduchu po procesu, [kg/m ³]
C_b	Koncentrace vzduchu, [kg/m ³]
d_b	Průměr bubliny, [m]
d_c	Průměr válce, [m]
d_p	Průměr částice, [m]
E_p	Efektivita odstranění částice, [%]

g	Gravitační zrychlení, [m/s ²]
H	Henryho konstanta, [kg/m ³ Pa]
h	Výška vodního sloupce, [m]
k_B	Boltzmannova konstanta, [J/K]
k_c	Rychlostní konstanta prvního řádu, [-]
$m_{p,e}$	Hmotnost částic na výstupu, [kg]
$m_{p,i}$	Hmotnost částic na vstupu, [kg]
n	Počet měření, [-]
n_p	Počet částic, [-]
$n_{p,e}$	Počet částic na výstupu, [-]
$n_{p,i}$	Počet částic na vstupu, [-]
p	Tlak, [Pa]
Q_b	Průtok vzduchu, [m ³ /s]
Q_v	Průtok saturované vody, [m ³ /s]
s	Směrodatná odchylka
S_c	Průřez válce, [m ²]
t	Čas, [s]
t_{KZ}	Čas v kontaktní zóně, [s]
v_x	Variační koeficient, [%]
V_1	Objem vody před měřením, [m ³]
V_2	Objem vody po měření, [m ³]
v_b	Rychlost vzhodu bubliny, [m/s]
V_b	Objem vzduchu, [m ³]
V_c	Objem válce, [m ³]
V_{sv}	Objem spodní výpusti, [m ³]

V_v	Objem vody, [m ³]
V_b	Objem vzduchu, [m ³]
α_{pb}, α	Účinnost přichycení částice k bublině, [%]
$\alpha_{pb,PE}$	Účinnost přichycení částice k bublině polyethylenu, [%]
$\alpha_{pb,PP}$	Účinnost přichycení částice k bublině polypropylenu, [%]
η_D	Difuzní účinnost, [%]
η_H	Setrvačnostní účinnost, [%]
η_I	Intercepční účinnost, [%]
η_S	Sedimentační účinnost, [%]
η_T	Účinnost kolize částice a bubliny, [%]
θ	Kontaktní úhel, [°]
μ_v	Viskozita vody, [Pa·s]
ρ_b	Hustota vzduchu, [kg/m ³]
ρ_p	Hustota částice, [kg/m ³]
ρ_{PE}	Hustota polyethylenu, [kg/m ³]
ρ_{PP}	Hustota polypropylenu, [kg/m ³]
ρ_v	Hustota vody, [kg/m ³]
Φ_b	Objemová koncentrace bublin, [ppm]

Seznam obrázků

1	Velikostní spektrum MP, pitná voda	4
2	Tvarové spektrum MP, pitná voda	5
3	Materiálové spektrum MP, pitná voda	5
4	Tvarové spektrum MP, odpadní voda	6
5	Principy flotace	14
6	Schéma recirkulační DAF	16
7	Vzorky plastů použité k měření smáčivosti	19
8	Snímek tří sedících kapek	20
9	Chyba způsobená nepatrným nakloněním vzorku vůči kameře	21
10	Mechanismy transportu částice k bublině	25
11	Vliv účinnosti přichycení PP částice k bublině na celkovou účinnost kontaktní zóny - 3D	27
12	Vliv účinnosti přichycení PP částice k bublině na celkovou účinnost kontaktní zóny - shora	28
13	Experimentální flotační komora	30
14	Měření velikosti bublin dle fotografie	33
15	Změřená velikost bubliny dle rychlosti vznosu	34
16	Měření objemové koncentrace bublin pomocí rozdílu hladin ve flotátoru	37
17	Přípravky použité k měření objemové koncentrace bublin	38
18	Objemová koncentrace bublin ve flotátoru	39
19	Ukázka snímků částic	42
20	Efektivita odstranění částic flotátorem	43
21	Grafy účinnosti přichycení částice k bublině	45

Seznam tabulek

1	Velikostní rozdělení plastů	2
2	Výskyt MP v různých prostředích	4
3	Účinnosti odstranění MP jednotlivými procesy	12
4	Srovnání typů flotace	17
5	Zpracování vzorků plastů	19
6	Kontaktní úhel plastů	20
7	Frakce přeseťých polymerních prášků	31
8	Koeficienty použité k výpočtu účinnosti přichycení částice k bublině	44
9	Průměrná účinnost přichycení částice k bublině a její směro- datná odchylka	46

Bibliografie

- [1] Angela Koehler et al. "SOURCES, FATE AND EFFECTS OF MICROPLASTICS IN THE MARINE ENVIRONMENT: A GLOBAL ASSESSMENT". In: *GESAMP* (2015). ISSN: 1020-4873. DOI: [10.13140/RG.2.1.3803.7925](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3803.7925).
- [2] John C. Crittenden et al. *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. 3. vyd. New Jersey: John Wiley a Sons, 2012. ISBN: 9781118131473. DOI: [10.1002/9781118131473](https://doi.org/10.1002/9781118131473).
- [3] Johnny Gasperi et al. "First overview of microplastics in indoor and outdoor air". In: *Conference: 15th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment*. 2015. URL: https://www.researchgate.net/publication/281657363_First_overview_of_microplastics_in_indoor_and_outdoor_air.
- [4] Anthony L. Andrady. "Microplastics in the marine environment". In: *Marine Pollution Bulletin* 62.8 (2011), s. 1596–1605. ISSN: 0025326X. DOI: [10.1016/j.marpolbul.2011.05.030](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X11003055>.
- [5] Marie Y. Azzarello a Edward S. Van Vleet. "Marine birds and plastic pollution". In: *Marine Ecology - Progress Series* 37 (1987), s. 295–303.
- [6] Lamtiur Junita Bancin et al. "Two-dimensional distribution and abundance of micro- and mesoplastic pollution in the surface sediment of Xialiao Beach, New Taipei City, Taiwan". In: *Marine Pollution Bulletin* 140 (2019), s. 75–85. ISSN: 0025326X. DOI: [10.1016/j.marpolbul.2019.01.028](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.028). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X19300384>.
- [7] Howard Brenner. "The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface". In: *Chemical Engineering Science* 16.3-4 (1961), s. 242–251. ISSN: 00092509. DOI: [10.1016/0009-2509\(61\)80035-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(61)80035-3). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250961800353>.

-
- [8] Rachid Dris et al. “Microplastic contamination in an urban area. a case study in Greater Paris”. In: *Environmental Chemistry* 12.5 (2015). ISSN: 1448-2517. DOI: [10.1071/EN14167](https://doi.org/10.1071/EN14167). URL: <http://www.publish.csiro.au/?paper=EN14167>.
- [9] James K. Edzwald a Johannes Haarhoff. *Dissolved air flotation for water clarification*. 1. Denver: McGraw-Hill, 2012. ISBN: 978-0-07-174562-8.
- [10] Roland Geyer, Jenna R. Jambeck a Kara Lavender Law. “Production, use, and fate of all plastics ever made”. In: *Science Advances* 3.7 (2017-07-19). ISSN: 2375-2548. DOI: [10.1126/sciadv.1700782](https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782). URL: <https://advances.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/sciadv.1700782>.
- [11] C. Le Guern, P. Conil a R. Houot. “Role of calcium ions in the mechanism of action of a lignosulphonate used to modify the wettability of plastics for their separation by flotation”. In: *Minerals Engineering* 13.1 (2000), s. 53–63. ISSN: 08926875. DOI: [10.1016/S0892-6875\(99\)00149-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(99)00149-1). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687599001491>.
- [12] Johannes Haarhoff a James K. Edzwald. “Dissolved air flotation modelling. insights and shortcomings”. In: *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua* 53.3 (2004), s. 127–150. ISSN: 0003-7214. DOI: [10.2166/aqua.2004.0012](https://doi.org/10.2166/aqua.2004.0012). URL: <https://iwaponline.com/aqua/article/53/3/127/30575/Dissolved-air-flotation-modelling-insights-and>.
- [13] T.T. Chau et al. “A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice”. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 150.2 (2009), s. 106–115. ISSN: 00018686. DOI: [10.1016/j.cis.2009.07.003](https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.003). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868609000530>.
- [14] Kara Lavender Law et al. “Distribution of Surface Plastic Debris in the Eastern Pacific Ocean from an 11-Year Data Set”. In: 48.9 (2014-04-23), s. 4732–4738. ISSN: 0013-936X. DOI: [10.1021/es4053076](https://doi.org/10.1021/es4053076). URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es4053076>.
- [15] L. Lebreton et al. “Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic”. In: *Scientific Reports* 8.1 (2018). ISSN: 2045-2322. DOI: [10.1038/s41598-018-22939-w](https://doi.org/10.1038/s41598-018-22939-w). URL: <http://www.nature.com/articles/s41598-018-22939-w>.

-
- [16] Baiwen Ma et al. "Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment". In: *Chemical Engineering Journal* 359 (2019), s. 159–167. ISSN: 13858947. DOI: [10.1016/j.cej.2018.11.155](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.155). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894718323908>.
- [17] Sally J. Marshall et al. "A review of adhesion science". In: *Dental Materials* 26.2 (2010), e11–e16. ISSN: 01095641. DOI: [10.1016/j.dental.2009.11.157](https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.11.157). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S010956410900503X>.
- [18] Jaroslav Medek. *Hydraulické pochody*. Vyd. 4., V Akademickém nakladatelství CERM 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004. ISBN: 80-214-2640-3.
- [19] Nikolai Myshkin a Alexander Kovalev. "Adhesion and surface forces in polymer tribology—A review". In: *Friction* 6.2 (2018), s. 143–155. ISSN: 2223-7690. DOI: [10.1007/s40544-018-0203-0](https://doi.org/10.1007/s40544-018-0203-0). URL: <http://link.springer.com/10.1007/s40544-018-0203-0>.
- [20] Katerina Novotna et al. "Microplastics in drinking water treatment – Current knowledge and research needs". In: *Science of The Total Environment* 667 (2019), s. 730–740. ISSN: 00489697. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2019.02.431](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.431). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004896971930943X>.
- [21] Barbara E. Oßmann et al. "Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water". In: *Water Research* 141 (2018), s. 307–316. ISSN: 00431354. DOI: [10.1016/j.watres.2018.05.027](https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.027). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135418303956>.
- [22] X. Peng et al. "Microplastics contaminate the deepest part of the world's ocean". In: *Geochemical Perspectives Letters* (2018), s. 1–5. ISSN: 24103403. DOI: [10.7185/geochemlet.1829](https://doi.org/10.7185/geochemlet.1829). URL: <http://www.geochemicalperspectivesletters.org/article1829>.
- [23] Nino Pierantonio, Mark P. Simmonds a Sonja M. Eisfield-Pierantonio. "Relevant debris to be targeted for cetaceans: a review of available information". In: 2018.
- [24] Fernando Pita a Ana Castilho. "Separation of plastics by froth flotation. The role of size, shape and density of the particles". In: *Waste Management* 60 (2017), s. 91–99. ISSN: 0956053X. DOI: [10.1016/j.wasman.2016.07.041](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.07.041). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X16304184>.

-
- [25] Martin Pivokonský. “Úprava pitné vody”. In: *Věda kolem nás*. Praha: Academia, 2019. URL: <http://www.vedakolemnas.cz/vyzvy-a-otazky/20190507-VKN91.html>.
- [26] Martin Pivokonsky et al. “Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water”. In: *Science of The Total Environment* 643 (2018), s. 1644–1651. ISSN: 00489697. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2018.08.102](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.102). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969718330663>.
- [27] Antonio Ragusa et al. “Plasticenta. First evidence of microplastics in human placenta”. In: *Environment International* 146 (2021). ISSN: 01604120. DOI: [10.1016/j.envint.2020.106274](https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106274). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412020322297>.
- [28] Chelsea M. Rochman et al. “Long-Term Sorption of Metals Is Similar among Plastic Types. Implications for Plastic Debris in Aquatic Environments”. In: *PLoS ONE* 9.1 (2014-1-15). ISSN: 1932-6203. DOI: [10.1371/journal.pone.0085433](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0085433). URL: <https://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0085433>.
- [29] J. Shibata et al. “Flotation separation of plastics using selective depressants”. In: *International Journal of Mineral Processing* 48.3-4 (1996), s. 127–134. ISSN: 03017516. DOI: [10.1016/S0301-7516\(96\)00021-X](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(96)00021-X). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030175169600021X>.
- [30] Mirek Simandl. *Určení nesymetrie kontaktního úhlu u různě hydrofobních povrchů*. Bakalářská práce. Brno, 2017.
- [31] Jing Sun et al. “Microplastics in wastewater treatment plants. Detection, occurrence and removal”. In: *Water Research* 152 (2019), s. 21–37. ISSN: 00431354. DOI: [10.1016/j.watres.2018.12.050](https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.050). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135418310686>.
- [32] Julia Talvitie et al. “Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies”. In: *Water Research* 123 (2017), s. 401–407. ISSN: 00431354. DOI: [10.1016/j.watres.2017.07.005](https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.005). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135417305687>.
- [33] Hui Wang, Yingshuang Zhang a Chongqing Wang. “Surface modification and selective flotation of waste plastics for effective recycling—a review”. In: *Separation and Purification Technology* 226 (2019), s. 75–94.

ISSN: 13835866. DOI: [10.1016/j.seppur.2019.05.052](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.052). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586618336724>.

- [34] Lawrence K. Wang. *Flotation technology*. 1. New York: Humana, 2010. ISBN: 978-1-58829-494-4.
- [35] Lawrence K. Wang, Yung-Tse Hung a Nazih K Shammash. *Physicochemical treatment processes*. Totowa: Humana, 2005. ISBN: 1-58829-165-0.
- [36] Zhifeng Wang, Tao Lin a Wei Chen. “Occurrence and removal of microplastics in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP)”. In: *Science of The Total Environment* 700 (2020). ISSN: 00489697. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2019.134520](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134520). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719345115>.
- [37] WHO. *Microplastics in drinking-water*. 1. Geneva, 2019. ISBN: 978-92-4-151619-8. URL: https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/microplastics-in-drinking-water/en/.
- [38] Baile Xu et al. “Microplastics play a minor role in tetracycline sorption in the presence of dissolved organic matter”. In: *Environmental Pollution* 240 (2018), s. 87–94. ISSN: 02697491. DOI: [10.1016/j.envpol.2018.04.113](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.113). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749118305359>.